

紀の川流域における底生動物および水生植物の  
重金属濃度と地質条件の関係について

平成 30 年 9 月

和歌山大学大学院システム工学研究科

窪原 拓馬

Relationship between Heavy Metal Concentration of  
Benthic Animals and Water Plants and Geological  
Condition in the Kinokawa River Catchment

September 2018

Graduate School of Systems Engineering

Wakayama University

Takuma Kubohara

## 概要

河川における自然由来の重金属の生物への影響を調べるためには、河川水や河川堆積物（土砂や底泥）の重金属濃度を測定する方法がある。河川水中の重金属濃度は、一般的にきわめて低く、また、流量変動により変化しやすい。河川堆積物中の重金属は、可溶性の成分と不溶性の成分があり、河川では多くの物質は溶出している。したがって、堆積物中の重金属の全量濃度を測定しても、実際の環境で移動している重金属濃度や重金属量を反映していない。そのため、河川水および河川堆積物の重金属濃度は、生物への影響を調べる上で、必ずしも指標とはならない。一方、河川で見られる底生動物や水生植物は、水中や堆積物から重金属を長期的に摂取して蓄積するため、河川に生息する底生動物と水生植物の重金属濃度は、環境中で移動している重金属濃度を反映していると考えられる。そこで、本研究では、底生動物や水生植物の重金属濃度が、環境を反映してどのように変化するかを調べるために、紀の川流域において底生動物と水生植物の重金属濃度を測定した。紀の川流域では、流域の北側に中生代の重金属濃度が低い泥岩、砂岩、礫岩で構成される和泉層群、南側の三波川変成岩中に、マンガン濃度が高い紅廉片岩、ニッケル、クロム濃度の高い蛇紋岩、銅、硫黄、鉄、コバルト濃度が高い含銅硫化鉄鉱床が分布する。また、紀の川流域は、都市化があまり進んでいないため、地質条件の影響が反映されやすいと考えられる。そのため、紀の川流域を調べることで、地質条件の違いによる重金属の生物環境への影響を把握できると考え、研究を行った。

紀の川流域の河川水の銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、亜鉛イオン、鉄イオン、マンガンイオン濃度のほとんどは低い濃度（検出限界の 0.01ppm 以下）であった。一方、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガンの底生動物および水生植物の濃度は、河川水よりも高かったため、河川流域における地質条件の違いによる影響を把握することが容易であると考えられる。そこで、複数種の底生動物（Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae）および水生植物（Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi）の重金属濃度と濃縮係数を地質条件別で比較した結果、廃銅鉱山周辺では、銅、コバルト、亜鉛、鉄の Bryophyta と Tipulidae の幼虫の濃度と濃縮係数が高く、蛇紋岩周辺では、ニッケルの Bryophyta と Trichoptera の幼虫の濃度と濃縮係数が高かった。特に、Bryophyta は、調査地域にみられるすべての底生動物、水生植物の中で、最も高い濃度、高い濃縮係数、幅広い濃度範囲を持っており、流域の地質条件の違いを最もよく表現していた。一方、Bryophyta には多数の種が存在し、種によっては重金属を特異的に蓄積する。そこで、調査対象の Bryophyta を科または属レベルで分類し、各種 Bryophyta の重金属濃度と濃縮係数および出現頻度を地質条件別で比較した。その結果、廃銅鉱山周辺で Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛、Brachytheciaceae の銅、コバルト、鉄の濃度と濃縮係数が高く、蛇紋岩周辺で、Pottiaceae と Brachytheciaceae のニッケルの濃度と濃縮係数が高かった。また、両種は調査対象とした Bryophyta の種類のうちで、高い濃度と高い濃縮係数、広い濃度範囲を示した。さらに、Pottiaceae は、廃銅鉱山周辺にて特異的に高い出現率を示すとともに蛇紋岩周辺でも出現し、Brachytheciaceae は、すべての地質条件で高い出現率を示した。これらのことから、Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛、ニッケル濃度、Brachytheciaceae の銅、コバルト、鉄、ニッケル濃度は、廃銅鉱山や蛇紋岩といった地質条件の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられる。この結果より、Bryophyta の Pottiaceae と Brachytheciaceae の重金属濃度は、流域における重金属汚染の程度を把握するための指標となり得ることが判明した。

## Abstract

Metal concentration of river water and river sediment (soil and mud) are measured in order to investigate the influence of naturally occurring heavy metals for aquatic life in river. However, metal concentration of river water is always very low and is changeable depending on the change of flow rate. Heavy metals of river sediment are soluble or insoluble. Many kinds of heavy metals of river sediment elute in river water. Then, total concentration of heavy metal of river sediment does not represent the heavy metal concentration and mass transferring in river. Therefore, the metal concentrations of river water and river sediment were not always useful for an index of the influence of heavy metals for aquatic life. On the other hand, it is thought that the metal concentrations of benthic animal and water plant represent the heavy metal concentration transferring in river because benthic animal and water plant intake and accumulate heavy metal from river water and sediment in the long term. In this study, metal concentrations of benthic animals and water plants were measured in the Kinokawa River catchment in order to investigate the changes of their metal concentrations according to environment condition. The Izumi Group composed of sandstone, mudstone and conglomerate having low metal concentration is distributed in the north part of the catchment. The Sanbagawa Belt composed of piemontite schist having high Mn concentration, serpentinite having high Ni and Cr concentration and cupriferous iron sulfide deposit having high Cu, S, Fe and Co concentration is distributed in the south part of the catchment. Moreover, the Kinokawa River catchment is urbanized a little. Therefore, I studied in the Kinokawa River catchment because it is thought that it can be investigated the influence of heavy metals depending on geological condition for aquatic life.

Most of Cu, Co, Ni, Zn, Fe and Mn concentrations of river water were low (under 0.01ppm detection limit). On the other hand, it was thought that it was easy to investigate the influence of geological condition in the catchment because Cu, Co, Ni, Zn, Fe and Mn concentrations of benthic animal and water plant were higher than those of river water. Then, metal concentrations and concentration factors of benthic animal (Potamonidae, Trichoptera larvae, Corydalidae larvae, Odonata larvae, Plecoptera larvae, Tipulidae larvae, Ephemeroptera larvae and Corixidae) and water plant (Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica and Coix lacryma-jobi) by geological condition were compared. As a result, Cu, Co, Zn and Fe concentrations and concentration factors of Bryophyta and Tipulidae larvae sampled in the lower stream of the closed Cu mine and Ni concentration and concentration factor of Bryophyta and Trichoptera larvae sampled in the lower stream of the serpentinite were high. Especially, Bryophyta had highest Cu, Co, Ni, Zn and Fe concentrations and concentration factors and a wide range of their metal concentrations among benthic animals and water plants in the study area. Therefore, Bryophyta best represented the difference of geological condition. On the other hand, there are many kinds of species of Bryophyta and some of them specifically accumulate heavy metals. Therefore, metal concentrations and concentration factors and appearance rate of various Bryophyta by geological condition were compared. As a result, metal concentrations and concentration factors of Pottiaceae (Cu, Co and Zn) and Brachytheciaceae (Cu, Co and Fe) sampled in the lower stream of the closed Cu mine and Ni concentrations and concentration factors of Pottiaceae and Brachytheciaceae sampled in the lower stream of the serpentinite were high. Moreover, Pottiaceae and Brachytheciaceae had high metal concentrations and concentration factors and a wide range of metal concentrations among the sampled Bryophyta in the study area. Furthermore, Pottiaceae were often found around the closed Cu mine and was found around the serpentinite and Brachytheciaceae was sampled in all group of geological condition. Therefore, metal concentrations of Pottiaceae (Cu, Co, Zn and Ni) and Brachytheciaceae (Cu, Co, Fe and Ni) were affected by geological condition and were thought to be useful for an index of the influence of their metals. From the above results, it was found that Pottiaceae and Brachytheciaceae can be useful for metal contamination indicator in the catchment.

# 目次

	ページ
第1章 はじめに	
1.1 本研究の背景	1
1.2 底生動物および水生植物への重金属の影響に関する既往研究	1
1.3 本研究の目的	6
1.4 本論文の構成	6
第2章 研究方法	
2.1 研究対象地の概要	8
2.2 調査方法	11
2.3 分析方法	15
2.4 底生動物と水生植物の重金属濃度の算定方法	17
第3章 河川水の水質特性	
3.1 はじめに	18
3.2 河川水の重金属イオン濃度	18
3.3 河川水の重金属イオン濃度と地質条件の関係	19
3.4 河川水のマグネシウムイオン濃度、 $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ 当量比による地質影響の推定	23
3.5 まとめ	24
第4章 底生動物の重金属特性	
4.1 はじめに	27
4.2 各種底生動物の出現頻度の比較	27
4.3 各種底生動物の出現頻度と地質条件の関係	28
4.4 各種底生動物の重金属濃度特性	31
4.5 底生動物間の重金属濃度の比較	35
4.6 底生動物と河川水の重金属濃度の比較	36
4.7 底生動物間の重金属の濃縮係数の比較	37
4.8 底生動物の重金属濃度と地質条件の関係	39
4.9 底生動物の重金属の濃縮係数と地質条件の関係	46
4.10 底生動物の個体重量と重金属濃度の関係	57
4.11 まとめ	61
第5章 水生植物の重金属特性	
5.1 はじめに	63
5.2 各種水生植物の出現頻度の比較	63
5.3 各種水生植物の出現頻度と地質条件の関係	64

5.4	各種水生植物の重金属濃度特性	66
5.5	水生植物間の重金属濃度の比較	70
5.6	水生植物と河川水の重金属濃度の比較	71
5.7	水生植物間の重金属の濃縮係数の比較	72
5.8	水生植物の重金属濃度と地質条件の関係	73
5.9	水生植物の重金属の濃縮係数と地質条件の関係	81
5.10	水生植物と底生動物の重金属の濃度・濃縮係数の比較	89
5.11	水生植物の各部位の重金属濃度の比較	94
5.12	まとめ	97
第6章	Bryophyta の重金属特性	
6.1	はじめに	99
6.2	Bryophyta の重金属濃度の流域内分布	99
6.3	各種 Bryophyta の出現頻度の比較	110
6.4	各種 Bryophyta の出現頻度と地質条件の関係	111
6.5	各種 Bryophyta の重金属濃度特性	113
6.6	各種 Bryophyta の重金属濃度の比較	119
6.7	各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数の比較	121
6.8	各種 Bryophyta の重金属濃度と地質条件の関係	122
6.9	各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数と地質条件の関係	132
6.10	まとめ	142
第7章	まとめ	145
	謝辞	149
	参考文献	150
	本論文に関連する研究業績	155

## 第1章 はじめに

### 1.1 本研究の背景

一般的に、水域の水の汚染の程度は、主に水質により評価される。水域の水質汚濁防止のための水質基準として、環境基本法に基づく環境基準や水質汚濁防止法に基づく排水基準があり、それらの基準は、人の健康や生活環境の保護を目的として設定されている。しかしながら、近年、人の健康や生活環境の保護のみならず、水生生物の保全についても重要視されてきている。そのため、我が国においても、「水生生物の保全に係る水質環境基準」が2003年11月に告示され、「全亜鉛」について環境基準値が設定された<sup>1-1)</sup>。その後、2012年に「ノニルフェノール」<sup>1-2)</sup>が、2013年には「直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩」<sup>1-3)</sup>が環境基準項目として追加された。また、2016年には、湖沼、海域を対象として、「底層溶存酸素量」も環境基準項目として追加された<sup>1-4)</sup>。しかしながら、我が国の水質環境基準では、自然由来の重金属が、水域に生息する生物に与える影響については考慮されていない。

一方、河川や湖沼等の水域のうちで、河川に生息する水生生物に影響を与える自然由来の重金属の起源は、おもに地質条件に依存する。しかし、一般的に、河川水中の重金属濃度は、きわめて低いため、精度の高い分析値を得るには熟練を要する<sup>1-5)</sup>。また、河川水の重金属濃度は流域内の降雨による流量変動に依存するため、変化しやすく、さらに、ある時点における平均的な濃度を知るためには時間的、空間的に多くの試料を採取し分析する必要がある<sup>1-5)</sup>。そのため、河川水の重金属濃度は、必ずしも生物への影響を調べる上で、指標とはならない。また、河川における自然由来の重金属による生物への影響を調べる方法の1つとして、河床の土砂や底泥などの河川堆積物を分析する方法があるが、河川堆積物中の重金属は可溶性の成分と不溶性の成分があり、河川では多くの物質は溶出しているため、堆積物中の重金属の全量濃度を測定しても、実際の環境で移動している重金属濃度や重金属量を反映していない。そのため、河川堆積物中の重金属濃度も、必ずしも生物への影響を調べる上で指標とはならない。

一方、河川で見られる底生動物や水生植物は、水中や河川堆積物から重金属を長期的に摂取して蓄積するため、河川に生息する底生動物と水生植物の重金属濃度は、実際に影響を与えている重金属の影響を反映していると考えられ、かつ、一般的に河川水の重金属濃度よりもはるかに高いため、測定が容易である<sup>1-5)</sup>。そのため、底生動物および水生植物の重金属濃度を用いる方法は、河川流域における自然由来の重金属の実際の移動量を把握するために有用と考えられる。

### 1.2 底生動物および水生植物への重金属の影響に関する既往研究

#### 1.2.1 底生動物

・鉾山廃水が流入する河川において、鉾山廃水流入地点より上流と下流の河川に生息す

る底生動物の種類数や個体数の違いについて調査した結果、鉾山廃水流入地点より上流では Trichoptera (トビケラ目) の幼虫, Ephemeroptera (カゲロウ目) の幼虫, Plecoptera (カワゲラ目) の幼虫等の底生動物が多種および多数存在していたが、鉾山廃水流入直後の地点では底生動物の種類数、個体数ともに激減し、その後、流下に伴い底生動物の種類数、個体数は増加するとの報告がある<sup>1-6)</sup>。

- Trichoptera の幼虫の事例を以下に示す。廃銅鉾山より下流の河川に生息する Trichoptera の幼虫と廃銅鉾山が存在しない河川に生息する Trichoptera の幼虫の銅、ニッケル、カドミウム、コバルトの濃度を、同元素間で比較すると、廃銅鉾山より下流の河川に生息する Trichoptera の幼虫の方が、廃銅鉾山が存在しない河川に生息する Trichoptera の幼虫よりも高い濃度を示した。また、廃マンガング鉾山より下流の河川に生息する Trichoptera の幼虫のマンガン濃度は、廃マンガング鉾山が存在しない河川に生息する Trichoptera の幼虫のマンガン濃度よりも高くなった<sup>1-7), 1-8)</sup>。
- Trichoptera の幼虫の事例を以下に示す。河川に生息する Trichoptera の幼虫の銅、カドミウムの濃度は、河川水、河川底質、河床中の石面付着物（主成分は珪藻とデトリタス）のそれらの重金属の濃度よりも高かったことから、Trichoptera の幼虫の銅、カドミウムの濃度は、河川水、河川底質、河床中の石面付着物の銅、カドミウムの濃度に比べ、汚染状況を顕著に反映することがわかった<sup>1-9)</sup>。
- Corydalidae (ヘビトンボ科) の幼虫の事例を以下に示す。鉾山廃水が流入する河川に生息する Corydalidae の幼虫と鉾山廃水の流入がない河川に生息する Corydalidae の幼虫の銅、鉄、マンガン、鉛、亜鉛、ヒ素の濃度を、同元素間で比較すると、鉾山廃水が流入する河川に生息する Corydalidae の幼虫の方が、鉾山廃水の流入がない河川に生息する Corydalidae の幼虫よりも高い濃度を示した。また、Corydalidae は食物連鎖において多くの他の底生動物を捕食する立場にあり、かつ、数年の寿命を有するため、長期及び広範囲の河川水や河川堆積物からの影響を体現すると考えられ、さらに、Corydalidae の種数は少なく同定が容易である。これらのことから、Corydalidae の幼虫の銅、鉄、マンガン、鉛、亜鉛、ヒ素の濃度は、それらの重金属に対する有効な指標となると考えられた<sup>1-10)</sup>。
- Corydalidae の幼虫の事例を以下に示す。金鉾山廃水が流入する河川に生息する Corydalidae の幼虫と金鉾山廃水の流入がない河川に生息する Corydalidae の幼虫のカドミウム、銅、水銀、鉛、亜鉛の濃度を、同元素間で比較すると、金鉾山廃水が流入する河川に生息する Corydalidae の幼虫の方が、金鉾山廃水の流入がない河川に生息する Corydalidae の幼虫よりも高い濃度を示した<sup>1-11)</sup>。
- Corydalidae の幼虫の事例を以下に示す。亜鉛・鉛鉾山より下流の河川に生息する Corydalidae の幼虫と亜鉛・鉛鉾山より上流の河川に生息する Corydalidae の幼虫の鉛、銅、亜鉛の濃度を、同元素間で比較すると、亜鉛・鉛鉾山より下流の河川に生息する Corydalidae の幼虫の方が、亜鉛・鉛鉾山より上流の河川に生息する Corydalidae の幼



虫よりも高い濃度を示した<sup>1-12)</sup>。

- **Plecoptera** の幼虫の事例を以下に示す。 **Plecoptera** の幼虫を鉛、亜鉛、銅、銀を含む水にばく露させた結果、それらの重金属を濃縮することが明らかになった。また、それらの重金属に対する耐性について、 **Plecoptera** の幼虫と魚を比較した結果、 **Plecoptera** の幼虫の方が魚より耐性があることが確認できた<sup>1-13)</sup>。
- **Ephemeroptera** の幼虫の事例を以下に示す。 **Ephemeroptera** の幼虫を鉛、亜鉛、銅、銀を含む水にばく露させた結果、それらの重金属を濃縮することが明らかになった。また、それらの重金属に対する耐性について、 **Ephemeroptera** の幼虫と魚を比較した結果、 **Ephemeroptera** の幼虫の方が魚より耐性があることが確認できた<sup>1-13)</sup>。
- **Ephemeroptera** の幼虫の事例を以下に示す。 亜鉛・鉛鉱山より下流の河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫と亜鉛・鉛鉱山より上流および亜鉛・鉛鉱山が存在しない河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫のカドミウム、亜鉛、鉛の濃度を、同元素間で比較すると、亜鉛・鉛鉱山より下流の河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫の方が、亜鉛・鉛鉱山より上流および亜鉛・鉛鉱山が存在しない河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫よりも高い濃度を示したため、 **Ephemeroptera** の幼虫のカドミウム、亜鉛、鉛の濃度は、亜鉛・鉛鉱山から排出されるカドミウム、亜鉛、鉛の影響を示すとともに、それらの重金属による汚染指標として有効であると考えられた<sup>1-14)</sup>。
- **Ephemeroptera** の幼虫の事例を以下に示す。 銅鉱山による汚染がみられる河川と銅鉱山による汚染がみられない河川の河川水の銅と亜鉛の濃度を、同元素間で比較すると同程度であったにもかかわらず、銅鉱山による汚染がみられる河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫と銅鉱山による汚染がみられない河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫の銅、亜鉛の濃度を、同元素間で比較すると、銅鉱山による汚染がみられる河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫の方が、銅鉱山による汚染がみられない河川に生息する **Ephemeroptera** の幼虫よりも高い濃度を示した<sup>1-15)</sup>。
- **Ephemeroptera** の幼虫の事例を以下に示す。 河川水および河床の石面付着藻の銅、亜鉛の濃度が高い河川において、 *Epeorus latifolium* (エルモンヒラタカゲロウ) の幼虫の生息密度は低かったことから、河川における *Epeorus latifolium* の幼虫の生息数は、河川水の銅、亜鉛の濃度だけでなく、エサとなる付着藻の銅、亜鉛の濃度も影響する可能性がある<sup>1-16)</sup>。
- 複数種の底生動物を用いた事例を以下に示す。 銅鉱山より上流の非重金属汚染河川および銅鉱山より下流の重金属汚染河川に生息する **Baetidae** (コカゲロウ科) の幼虫と **Hydropsychidae** (シマトビケラ科) の幼虫について、それらのカドミウム、亜鉛の濃度を測定し、同元素間で濃度を比較した結果、 **Hydropsychidae** の幼虫よりも **Baetidae** の幼虫の方が、カドミウム濃度で  $11.8 \pm 8.6$  倍、亜鉛濃度で  $5.7 \pm 1.8$  倍高い結果となった。また、 **Baetidae** の幼虫は非重金属汚染河川のみならず重金属汚染河川でも多数の生息が確認された。そのため、 **Baetidae** の幼虫のカドミウム、亜鉛の濃度は銅鉱山

起源のカドミウムと亜鉛の影響を示すとともに、*Baetidae* の幼虫は重金属汚染の有無を問わず採取可能であることから、*Baetidae* の幼虫は河川におけるカドミウムと亜鉛による汚染を示す指標生物として有効であると考えられた<sup>1-16)</sup>。

- 複数種の底生動物を用いた事例を以下に示す。*Corydalidae* の幼虫の個体の乾燥重量が増加すると *Corydalidae* の幼虫の銅、亜鉛の濃度が減少する明瞭な関係がみられ、かつ、同重量における *Corydalidae* の幼虫の銅、亜鉛の濃度を、同元素間で比較すると、銅鉱山が存在しない河川に生息する *Corydalidae* の幼虫よりも銅鉱山下流の河川に生息する *Corydalidae* の幼虫の方が 10 倍程度高くなった。しかし、*Trichoptera* の幼虫、*Odonata*（トンボ目）の幼虫、*Ephemeroptera*、*Plecoptera* の幼虫等の底生動物ではそのような結果はみられなかった。そのため、個体重量が同程度の *Corydalidae* の幼虫の銅、亜鉛の濃度を比較することにより鉱山起源の銅、亜鉛の影響を把握できることがわかった。また、*Corydalidae* の幼虫は、種数が少なく同定が容易で、広範囲に分布し、一般的な種である。さらに、寿命が長い（2～3 年）という性質を持つことから、長期の重金属の影響を体現する。これらのことから、*Corydalidae* の幼虫は、他の底生動物よりも河川の重金属汚染指標生物として優位性があると考えられた<sup>1-17)</sup>。

### 1.2.2 水生植物

- 鉱山廃水による重金属汚染のある河川流域の河床に生息する付着藻類の生物相調査を実施した結果、重金属耐性があるとされる珪藻の 1 種である *Achnanthes minutissima* が優占種であったとの報告がある<sup>1-15), 1-18)</sup>。
- *Phragmites*（ヨシ属）に関する事例を以下に示す。複数の河川流域で採取した *Phragmites* の葉の銅、亜鉛の溶出濃度を、同元素間で比較すると、人口密度や製造業事業所数の多い流域で高くなったため、*Phragmites* の葉の銅、亜鉛の溶出濃度は、流域の都市化の状況を反映することがわかった<sup>1-19)</sup>。
- *Phragmites* に関する事例を以下に示す。硫化鉱採掘鉱山の廃水が流入する沢に生息する *Phragmites* の根および水面下の茎の銅、亜鉛の濃度は、沢水、土壌の銅、亜鉛の濃度が高いところで高くなったため、*Phragmites* は銅、亜鉛を体内に蓄積すると考えられた<sup>1-20)</sup>。
- *Pterophyta*（シダ門）に関する事例を以下に示す。*Pterophyta* の 1 種である *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ（ヘビノネゴザ）は鉱山地帯等の重金属を多く含む場所に繁茂することから、その特性を生かして古くから金属鉱床を探す指標として利用されている<sup>1-21)</sup>。
- *Pterophyta* に関する事例を以下に示す。鉱山跡で採取した *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ の銅、鉛、カドミウム、亜鉛の濃度は高い値を示したため、*Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ はそれらの重金属を蓄積できると考えられた<sup>1-22)</sup>。
- *Pterophyta* に関する事例を以下に示す。鉱山跡で採取した *Athyrium yokoscense* (Franch.

et Sav.) Christ を部位別に銅濃度を分析した結果、葉や孢子において他の部位よりも銅濃度が高くなったため、発芽等により新しく成長する部位で銅濃度が高くなることが確認できた<sup>1-23)</sup>。

- Pterophyta に関する事例を以下に示す。旧金沢城の鉛瓦の屋根による鉛汚染地域で採取した *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ を部位別に鉛濃度を分析した結果、根における濃度が他の部位より高く、さらに根の表皮における鉛濃度が根の表皮より内部における鉛濃度よりも高かったため、根の内部でなく表皮に鉛を蓄積することがわかった<sup>1-24)</sup>。
- Pterophyta に関する事例を以下に示す。廃止鉱山残土堆積場を含む河川で採取した *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ の鉄、銅、亜鉛、ヒ素、鉛、カドミウムの濃度の季節変化を調査した結果、春～初秋頃まではそれらの重金属の濃度は増加したが、冬季には減少したため、*Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ 中の重金属濃度には季節変化があることがわかった<sup>1-25)</sup>。
- Pterophyta に関する事例を以下に示す。廃止鉱山残土堆積場を含む河川で採取した *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ の鉄、銅、亜鉛、ヒ素、鉛の濃縮係数は、砂層に生息するものより泥層に生息するものの方が高かったため、*Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ は粒径の小さな土壌から効率よく重金属を集積することがわかった<sup>1-25)</sup>。
- Pterophyta に関する事例を以下に示す。鉱山跡で採取した *Blechnum niponicum* (シシガシラ) には数千 ppm という高い濃度の鉛が含まれることが確認された。また、部位別に鉛濃度を比較した結果、根茎>根>葉身の順となったため、根茎に最も鉛を蓄積することがわかった<sup>1-26)</sup>。
- Bryophyta (コケ植物門) に関する事例として、鉱山跡や精錬所跡等の重金属に汚染された地域に分布する Bryophyta は通称「銅ゴケ」とよばれ、*Scopelophila cataractae* (ホンモンジゴケ)、*Scopelophilla ligulata* (イワマセンボンゴケ)、*Pohlia* spp. (ヘチマゴケの仲間) 等が銅ゴケとして知られているとの報告がある<sup>1-27)</sup>。
- Bryophyta に関する事例として、*Scopelophila cataractae* には銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、銀に対する耐性があるとの報告がある<sup>1-28)</sup>。
- Bryophyta に関する事例として、*Scopelophila cataractae* は最大で乾燥重量の3%の銅を蓄積できるとの報告がある<sup>1-29)</sup>。
- Bryophyta に関する事例として、*Scopelophilla ligulata* は鉄を、*Jungermannia vulcanicola* (チャツボミゴケ) は水銀やヒ素を体内に蓄積するとの報告がある<sup>1-29)</sup>。
- Bryophyta に関する事例を以下に示す。Bryophyta が付着する基物(岩石等)の重金属濃度が高いと Bryophyta の重金属濃度は高くなったため、Bryophyta の重金属濃度は付着する基物の重金属濃度の影響を受ける<sup>1-30), 1-31)</sup>。
- Bryophyta に関する事例を以下に示す。樹木に着生した Bryophyta のカドミウム、亜

鉛、鉛の濃度は、工業地域の方が非工業地域より高かった。また、樹木に着生する Bryophyta は広範囲に容易にサンプリングが可能である。これらのことから、樹木に着生する Bryophyta は大気の高金属汚染の環境指標として有効であると考えられた<sup>1-32)</sup>。

### 1.3 本研究の目的

1.2 節の底生動物および水生植物への高金属による影響に関する既往研究結果より、河川流域における鉱山の有無や地質条件の違いによる底生動物および水生植物の高金属濃度への影響、底生動物および水生植物の高金属への耐性や高金属の蓄積性、加えて、水生植物においては、部位による高金属の蓄積性の違い等がこれまでに研究されている。しかし、これらの既往研究結果について、底生動物または水生植物の特定の種のみをピックアップして議論している場合が多い。また、底生動物または水生植物の複数種ならびに底生動物と水生植物両方を対象としての複数種による比較検討を行なっている事例は少ない。さらに、水生植物においては、河川に生息する水生植物の高金属濃度と地質条件の関係について検討した事例は少ない。そして、底生動物および水生植物への高金属による影響に関する既往研究で対象とされた高金属は、銅、亜鉛、鉛、カドミウムといった特定の元素のみで、その他の元素についての事例は多くない。

1.1 節の背景および 1.2 節の既往研究結果を踏まえたうえで、本研究では、底生動物や水生植物の高金属濃度が、どのように環境を反映して変化するかを調べるために、紀の川流域において底生動物と水生植物の複数種を対象として、様々な高金属の濃度を調べた。紀の川流域では、流域の北側に中生代の高金属濃度が低い泥岩、砂岩、礫岩で構成される和泉層群、南側の三波川変成岩中に、マンガン濃度が高い紅廉片岩、ニッケル、クロム濃度の高い蛇紋岩、銅、硫黄、鉄、コバルト濃度が高い含銅硫化鉄鉱床が分布する。また、紀の川流域は、都市化があまり進んでいないため、地質条件の影響が反映されやすいと考えられる。そのため、紀の川流域を調べることにより、地質条件の違いによる高金属の生物環境への影響を把握することが可能であると考え、研究を行った。

### 1.4 本論文の構成

図 1-1 に本論文の構成を示す。「第 1 章 はじめに」では、本研究の背景と目的について述べる。「第 2 章 研究方法」では、本研究の対象地とした紀の川流域の概要や河川水、底生動物、水生植物の調査方法およびそれらの高金属濃度等の化学成分の分析方法について述べる。「第 3 章 河川水の水質特性」では、底生動物と水生植物が生息する紀の川流域の河川水の高金属濃度等の水質について解析し、生息環境の水質状況を把握する。「第 4 章 底生動物の高金属特性」では、底生動物の高金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。「第 5 章 水生植物の高金属特性」では、水生植物の高金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。また、底生動物と水生植物の高金属濃

度等の比較も行なう。「第6章 Bryophytaの重金属特性」では、第5章で地質条件の影響を最も反映すると推定されたBryophytaについて、科または属レベルまで分類し、重金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。「第7章 まとめ」では、6章までの成果を総括し本論文の結論とする。

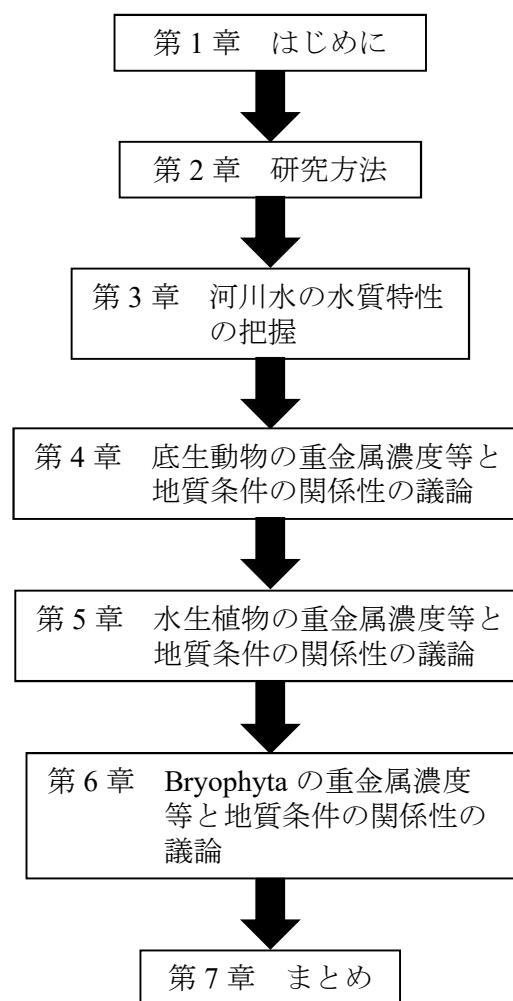


図 1-1 本論文の構成

## 第2章 研究方法

### 2.1 研究対象地の概要

研究対象地である紀の川の位置を図 2-1 に、紀の川流域の概要を図 2-2 に示す。紀の川は近畿地方の中央部に位置し、奈良県南部の大台ヶ原（標高 1,695m）に源を発し、北西に向かって流下した後、高見川、大和丹生川、紀伊丹生川、貴志川等の大小多数の支川と合流しながら中央構造線に沿って西へ流下し、紀伊平野を経て、紀伊水道へと注ぐ、幹川流路延長 136km、流域面積 1,750km<sup>2</sup> の一級河川である<sup>2-1)</sup>。流域の土地利用は山林等が約 76%、水田や果樹園等の農地が約 17%、



図 2-1 研究対象地の位置

宅地等市街地が約 7%となっており、また、流域内の人口の半数は、紀の川最下流の和歌山市に集中している<sup>2-1)</sup>。紀の川の河川水の BOD は、下流部において環境基準である 2 mg/L（類型 A）を超過する地点があるが、概ね 2 mg/L 以下<sup>2-2)</sup>であり、有機汚濁の程度が低い河川である。そのため、人為的影響が比較的少ない流域である。

流域内の地質分布は、流域の北西部に砂岩、泥岩、礫岩などの堆積岩で構成される和泉層群が分布し、流域の南西部と北東部に蛇紋岩、結晶片岩などの変成岩で構成される三波川帯が分布、流域の南部から北東部にかけて砂岩や頁岩といった堆積岩で構成される日高川層群が分布、流域の東部に砂岩、泥岩、石灰岩、チャートといった堆積岩で構成される秩父帯が分布、流域の北東部に深成岩の 1 種である花崗岩類で構成される領家変成複合岩類が分布する<sup>2-3), 2-4), 2-5)</sup>。

紀の川流域の地質的な特徴として、廃銅鉱山と蛇紋岩の存在が挙げられる。図 2-2 に本研究において把握した廃銅鉱山の位置を示しているが、紀の川流域の上流から下流にかけて各地に存在し、多数の廃銅鉱山が存在する。これらの銅鉱山はキースラガー（層状含銅硫化鉄鉱床）と呼ばれる鉱床である。キースラガーは、ケイ酸分が非常に少ない火成岩である超塩基性岩にともなってみられることなどから、結晶片岩ができる前（中世代以前）の海底火山活動にともなう熱水性のたい積鉱床がもとになっていると考えられており、黄鉄鉱（FeS<sub>2</sub>）や黄銅鉱（CuFeS<sub>2</sub>）、せん亜鉛鉱（ZnS）がキースラガーに含まれる主な鉱石である<sup>2-3)</sup>。また、キースラガーに存在する黄鉄鉱は銅、コバルトなどを多く含む<sup>2-6)</sup>。国内では愛媛県の別子鉱山が最も代表的なキースラガーであり、キースラガーを別子型鉱床と呼ぶこともある<sup>2-7)</sup>。本研究対象地で最も代表的な廃銅鉱山としては、流域西部の紀の川市西脇に存在する飯盛鉱山が挙げられる。写真 2-1 に飯盛鉱山操業時の状況<sup>2-8)</sup>を示す。飯盛鉱山の沿革は、1878 年（明治 11 年）に当時の土地所有者が鉱床を発見し、1887 年（明治 20 年）に開坑し、採掘・精錬が始まったとされる<sup>2-9)</sup>。1919 年（大正 8 年）からは古河鉱業株式会社（現：古河機械金属株式会社<sup>2-10)</sup>）の

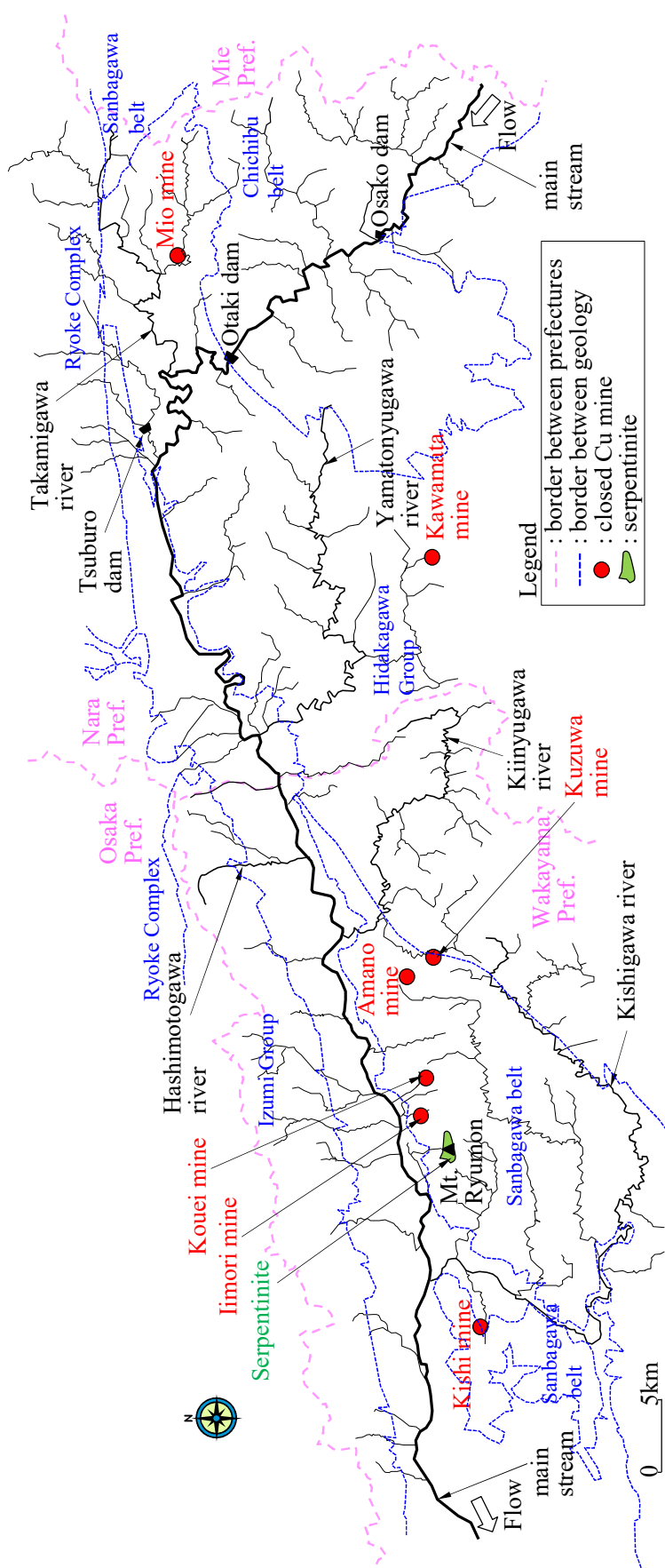


图 2-2 研究对象地概要图



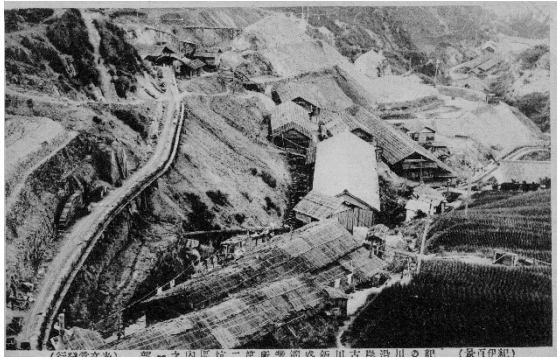


写真 2-1 飯盛鉱山操業時の状況<sup>2-7)</sup>

経営となり、長らく操業を続けていたが 1968 年（昭和 43 年）に閉山したとされる<sup>2-9)</sup>、<sup>2-11)</sup>。昭和 25 年には、424 名の職員が在籍したようである<sup>2-9)</sup>。産出鉱種としては、銅、硫化鉄、ニッケル、コバルトであり、銅品位 0.9～1.0% の粗鉱を 3,500～4,000 トン／月採掘し、銅品位 9.50～11.0% の銅精鉱を 200～250 トン／月産出していた<sup>2-9)</sup>。昭和 23～24 年には、1,188～2,903 トン／年の銅精鉱を産出したが年平均の銅品位としては約 1% であったとの記録がある<sup>2-9)</sup>。

一方、蛇紋岩は流域西部の紀の川市勝神付<sup>かすかみ</sup>近に存在する龍門山の山頂付近に分布する<sup>2-5)</sup>。蛇紋岩は、かんらん岩が地下深部で水分の作用を受けて変質してできる岩石<sup>2-12)</sup>で、蛇紋石 ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) を主成分とし、マグネシウム、ニッケルなどを多く含む。写真 2-2～2-3 に龍門山の遠景および山頂付近の状況を示す。龍門山は標高約 756m の山で、風貌が富士山に似ていることから「紀州富士」と呼ばれており、ハイキングコースも整備されている<sup>2-13)</sup>。山頂付近には和歌山県指定の天然記念物となっている「磁石岩」と呼ばれる蛇紋岩が存在する<sup>2-13)</sup>。また、蛇紋岩地帯に好んで生息する「キイシモツケ」といわれるバラ科の落葉低木も存在し、これも和歌山県指定の天然記念物となっている<sup>2-14)</sup>。



写真 2-2 龍門山遠景



写真 2-3 龍門山山頂付近（磁石岩）



## 2.2 調査方法

本研究では、2013年7月～2016年4月の期間において、紀の川流域全体を対象に、河床内の河川水、底生動物、水生植物を採取した。図 2-3 に流域内の調査地点を示す。底生動物のみ採取した地点は2地点、水生植物のみを採取した地点は69地点、底生動物と水生植物の両方を採取した地点は38地点で、合計109地点で調査を行なった。また、河川水の調査地点は、図 2-3 に示す調査地点すべてであり、地点数は109地点である。代表的な調査地点の状況を写真 2-4 に示す。調査は紀の川本流のような大河川部や流域中流部の中河川部、そして、流域上流部の沢や湧水といった小河川部と様々な状況で調査した。また、地質的に特徴がある廃銅鉱山周辺や蛇紋岩周辺の河川でも調査を行なった。写真 2-5～2-6 に廃銅鉱山周辺および蛇紋岩周辺の河川の調査地点の一例を示す。写真 2-5 は廃銅鉱山坑口近傍の調査地点であるが、白い薄濁りの廃水の流入や河床が赤褐色であること、河床に白い藻のようなものが存在することが確認されたが、植物の分布量は、一般的な河川と同程度であった。写真 2-6 は蛇紋岩近傍の調査地点であるが、河川水や河床の色は一般的な河川と比べ特に違いはなかったが、河床に蛇紋岩が存在していた。また、植物の分布量は、一般的な河川と同程度であった。

表 2-1 に採取した河川水、底生動物、水生植物の調査時期と測定元素を示す。本研究において採取した底生動物は、Potamonidae (サワガニ科)、Trichoptera (トビケラ目) の幼虫、Corydalidae (ヘビトンボ科) の幼虫、Odonata (トンボ目) の幼虫、Perlodidae (カワゲラ目) の幼虫、Tipulidae (ガガンボ科) の幼虫、Ephemeroptera (カゲロウ目) の幼虫、Corixidae (ミズムシ科) であった。また、採取した Trichoptera の幼虫の種類は、



写真 2-4 調査地点の状況

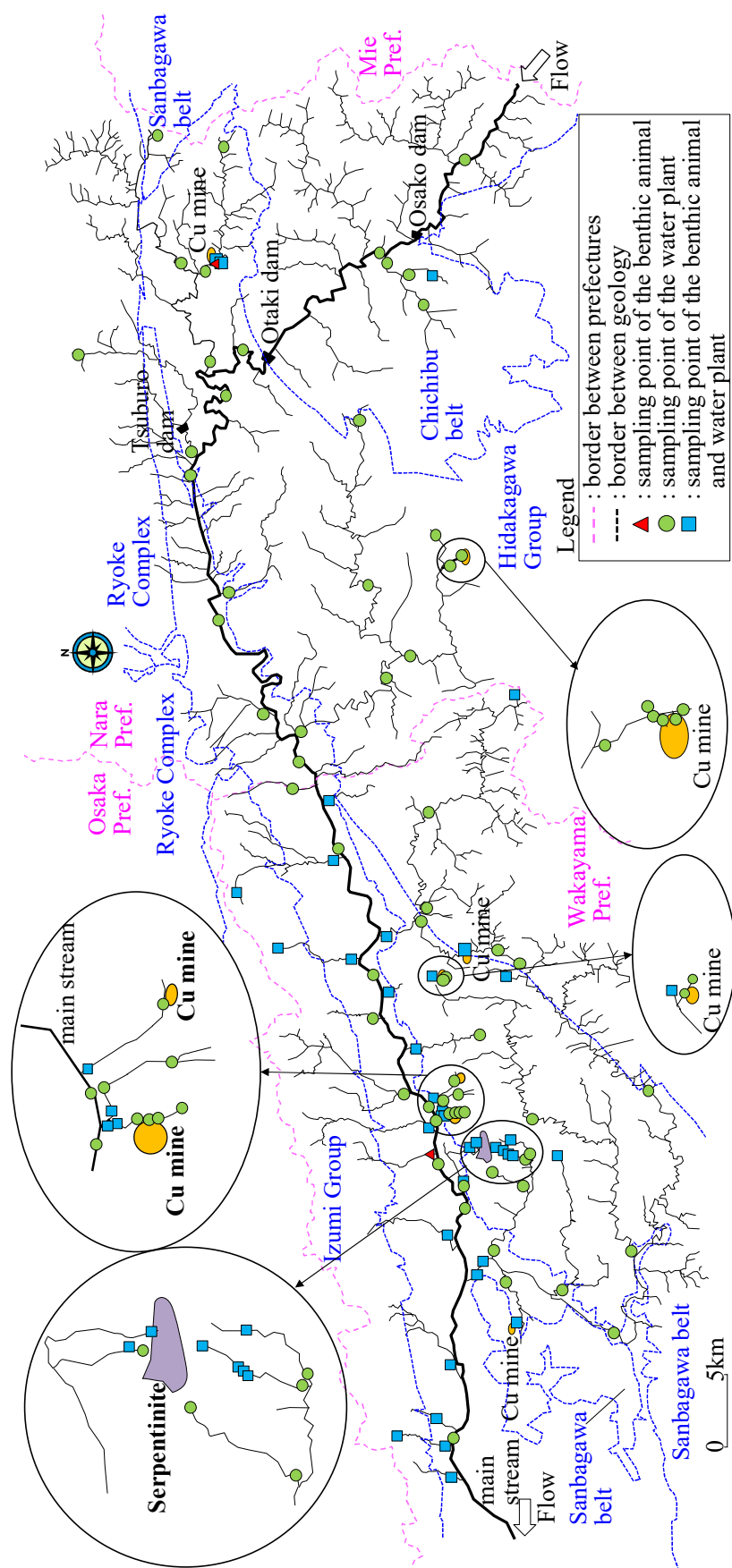


図 2-3 河川水，底生動物，水生植物の調査地点





写真 2-5 銅鉾山周辺河川の状況



写真 2-6 蛇紋岩周辺河川の状況

Hydropsychidae (シマトビケラ科), Stenopsychidae (ヒゲナガカワトビケラ科), Rhyacophilidae (ナガレトビケラ科), 採取した Odonata の幼虫の種類は, Epiophlebiidae (ムカシトンボ科), Calopterygidae (カワトンボ科), Gomphidae (サナエトンボ科), Aeshnidae (ヤンマ科), 採取した Plecoptera の幼虫の種類は, Perlidae (カワゲラ科), Perlodidae (アミメカワゲラ科), 採取した Ephemeroptera の幼虫の種類は, Heptageniidae (ヒラタカゲロウ科), Ameletidae (ヒメフタオカゲロウ科), Ephemeridae (モンカゲロウ科), Ephemerellidae (マダラカゲロウ科), Potamanthidae (カワカゲロウ科) であった。

次に、本研究において採取した水生植物は、イネ科の *Phragmites* (ヨシ属), Pterophyta (シダ門), Bryophyta (コケ植物門), タデ科の *Reynoutria japonica* (イタドリ), イネ科

表 2-1 河川水，底生動物，水生植物の調査時期と測定元素

	name	observation time	analyzed elements
river water		July, Sep, Dec.2013, Jan., Feb., Apr., July, Aug., Sep., Dec.2014, Feb., Mar., May, Aug., Sep., Nov.2015, Mar., Apr.2016	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mn
benthic animals	Potamonidae	July, Sep.2013, Feb., Apr., July, Aug., Dec.2014, Feb., Mar.2015	Cu, Co, Ni, Zn, Fe, Mn
	Trichoptera larvae	Sep.2013, Aug., Dec.2014, Feb., Mar.2015	
	Corydalidae larvae	Sep.2013, Feb., Aug.2014, Mar.2015	
	Odonata larvae	Sep.2013, Jan., Feb., July, Aug.2014, Feb., Mar, May.2015	
	Plecoptera larvae	Sep., Dec.2013, Jan., Feb., Apr., Aug., Dec.2014, Mar., May.2015	
	Tipulidae larvae	Dec.2013, Jan., July, Dec.2014, Feb., Mar., Nov.2015	
	Ephemeroptera larvae	Dec.2014, Feb., Mar., May.2015	
	Corixidae	Dec.2013, Jan., Apr.2015	
water plants	Phragmites	Dec.2013, Jan., Feb.2014, Mar.2015	
	Pterophyta	Feb., Apr., July, Aug., Sep., Dec.2014, Feb., Mar., Aug., Sep.2015	
	Bryophyta	Apr., July, Aug., Sep., Dec.2014, Feb., Mar., May, Aug., Sep., Nov.2015, Mar., Apr.2016	
	Reynoutria japonica	July, Aug., Sep.2014,	
	Coix lacryma-jobi	Dec.2013, Feb., July.2014	

の Coix lacryma-jobi (ジュズダマ) であった。また，採取した Pterophyta の種類は，Thelypteridaceae (ヒメシダ科)，Dryopteridaceae (オシダ科)，Woodsiaceae (イワデンダ科)，採取した Bryophyta の種類は，Pottiaceae (センボンゴケ科)，Brachytheciaceae (アオギヌゴケ科)，Marchantiaceae (ゼニゴケ科)，Philonotis (サワゴケ属)，Pelliaaceae (ミズゼニゴケ科)，Hedwigiaceae (ヒジキゴケ科)，Conocephalaceae (ジャゴケ科)，Bryaceae (ハリガネゴケ科)，Hypnaceae (ハイゴケ科)，Mniaceae (チョウチンゴケ科)，Thuidiaceae (シノブゴケ科)，Fissidentaceae (ハウオウゴケ科) であった。

写真 2-7～2-9 に，採取した底生動物，水生植物，Bryophyta の写真を示す。底生動物の同定は参考文献 2-15) を用い，Phragmites, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の同定は参考文献 2-16) を用い，Pterophyta, Bryophyta の同定は参考文献 2-17) を用いて行なった。





写真 2-7 採取した底生動物



写真 2-8 採取した水生植物

### 2.3 分析方法

河川水のマグネシウムイオン濃度とカルシウムイオン濃度は、イオン交換クロマトグラフィー (DIONEX 社製) にて測定した。また、河川水、水生生物、水生植物の銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、ICP 発光分光分析





写真 2-9 採取した Bryophyta の種類

法 (ICP-AES) (セイコーインスツルメンツ社製) にて測定した。イオン交換クロマトグラフィーの検出限界値は 0.1mg/L, ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) の検出限界値は 0.01ppm である。

イオン交換クロマトグラフィー分析に供する河川水は、現地にてポリビンで採取後、分析を行なうまで冷温室に保管し、分析前に孔径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行なった後に分析を行なった。

ICP 発光分光分析 (ICP-AES) に供する河川水は、調査時に現地にて、孔径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルターにてろ過を行なってからガラス製のスクリー管に採水し、実験室内で濃硝酸を容量比で約 5% 添加し、5 日間以上経過後に分析を行なった。

ICP 発光分光分析 (ICP-AES) に供する底生動物と水生植物は、現地で採取後、実験

室内に持ち帰り，底生動物および水生植物に付着した土粒子等の物質を純水で洗浄した後，実験室内の乾燥機にて設定温度 50℃以上で乾燥させた．底生動物および水生植物の乾燥は，十分に乾燥していることが確認できるまで行ない，十分に乾燥していることが確認できた後は，次の作業行程まで設定温度 50℃以上の乾燥機内にて保管した．

次に，十分に乾燥が確認できた底生動物および水生植物を，大気中の水分を吸収しないようガラス製のスクリー管にすばやく分取し，それに濃硝酸を 5mL 以上添加した．分取する底生動物と水生植物の重量は，1 分析試料あたり 0.01g 以上となるように調整した．そのため，底生動物においては，1 分析試料として複数匹用いた試料もある．また，Bryophyta を除く水生植物については，それらの植物体を，葉，茎上部，茎中部，茎下部，根に分類して，部位毎に分析試料を作成した．底生動物および水生植物の濃硝酸による溶解の際に，ICP-AES 分析後に底生動物および水生植物の重金属濃度を算出するために，中身が空のスクリー管の重量，分取試料が入ったスクリー管の重量，分取試料と濃硝酸が入ったスクリー管の重量を秤量した．スクリー管に分取した底生動物および水生植物へ濃硝酸添加後，分取試料が十分に溶解したことが確認できた段階で，その溶液を孔径 0.45 μm のメンブランフィルターにてろ過してから分析を行なった．

## 2.4 底生動物と水生植物の重金属濃度の算定方法

底生動物と水生植物の重金属濃度は，以下に示す算出式にて計算した．

$$M.C. (insect, plant) = (W_{(solution)} / W_{(insect, plant)}) \times M.C. (solution)$$

$M.C. (insect, plant)$  : 底生動物または水生植物の乾燥重量における重金属濃度 (mg/kg-dry)

$W_{(solution)}$  : 使用した濃硝酸の重量 (mg)

$W_{(insect, plant)}$  : 底生動物または水生植物の乾燥重量 (kg)

$M.C. (solution)$  : 底生動物または水生植物を溶解した溶液のろ過後の溶液の重金属濃度 (ppm)

なお， $M.C. (solution)$  が不検出であった場合は， $M.C. (solution)$  を検出限界値である 0.01ppm として，底生動物と水生植物の重金属濃度を算出した．

## 第3章 河川水の水質特性

### 3.1 はじめに

本章では, 河川に生息する底生動物や水生植物の体内元素濃度に影響を与えると考えられる河川水の重金属イオン濃度やカルシウムイオン等の主要化学成分の濃度を調査し, 河川水の水質と地質条件の関係性について議論する.

### 3.2 河川水の重金属イオン濃度

図 3-1 に紀の川流域の上流から下流までを対象に採取した河川水の銅イオン, コバルトイオン, ニッケルイオン, 亜鉛イオン, 鉄イオン, マンガンイオンの不検出数および検出数の度数分布を示す. サンプル総数は 131 サンプルである. 検出数は, 銅イオンで 11 サンプル (検出率 8%), コバルトイオンで 5 サンプル (同 3%), ニッケルイオンで 1 サンプル (同 1%), 亜鉛イオンで 15 サンプル (同 12%), 鉄イオンで 41 サンプル (同 31%), マンガンイオンで 24 サンプル (同 18%) であった. この結果から, 鉄イオン, マンガンイオンは, 河川水中で比較的良好に検出するが, 銅イオン, コバルトイオン, ニッケルイオン, 亜鉛イオンは, 河川水中ではほとんど検出しない物質であると考えられる.

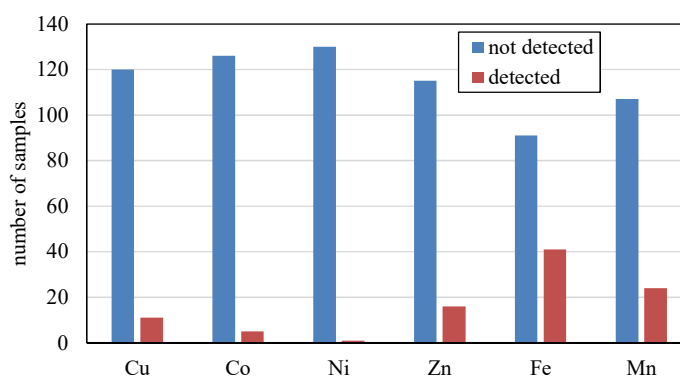


図 3-1 河川水の重金属イオンの検出状況

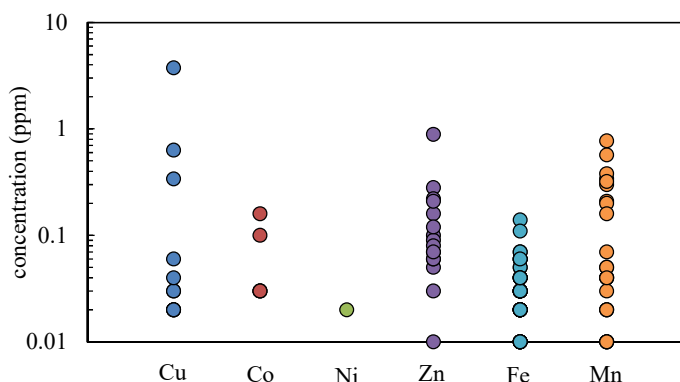


図 3-2 検出サンプルの重金属イオン濃度

次に, 図 3-2 に, 図 3-1 で検出したサンプルの重金属イオン濃度を示す. 銅イオン濃度は 0.02~3.74ppm, コバルトイオン濃度は 0.03~0.16ppm, ニッケルイオン濃度は 0.02ppm, 亜鉛イオン濃度は 0.01~0.89ppm, 鉄イオン濃度は 0.01~0.14ppm, マンガンイオン濃度は 0.01~0.77ppm であり, 銅イオン濃度の一部を除き, それらの重金属濃度は, 1ppm 未満であった. 一般的に, 河川水中の主要化学成分 (ナトリウムイオン, カルシウムイオン, 塩素イオン, 硫酸イオンなど) の濃度は 1ppm 以上であるが, 河川水中の微量化学成分 (重金属など) の濃度は 1ppm 未満であり, 主要化学成分に比べると,



表 3-1 地質条件別の河川水の重金属イオンの検出状況

		unit : samples					
		Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn
not detected	normal area	81	81	81	80	56	72
	Cu mine area	14	20	24	10	16	12
	serpentine area	25	25	25	25	19	23
detected	normal area	0	0	0	1	25	9
	Cu mine area	11	5	1	15	9	13
	serpentine area	0	0	0	0	6	2

\*Total samples: normal area=81, Cu mine area=25, serpentine area=25

微量化学成分は河川水中では低い濃度であることが知られている。そのため、本研究における河川水の銅イオン濃度、コバルトイオン濃度、ニッケルイオン濃度、亜鉛イオン濃度、鉄イオン濃度、マンガンイオン濃度は低いことがわかった。また、銅イオン濃度、亜鉛イオン濃度、マンガンイオン濃度は、コバルトイオン濃度、ニッケルイオン濃度、鉄イオン濃度よりも高かった。

### 3.3 河川水の重金属イオン濃度と地質条件の関係

表 3-1 に、図 3-1 で示した河川水の重金属イオンの不検出数と検出数を地質条件別に示す。地質条件の分類は、廃銅鉱山周辺の地点を銅鉱山エリア、蛇紋岩周辺の地点を蛇紋岩エリア、それら以外の地点を一般エリアとして 3 つのエリアに分類し、そして、図 3-3 に示すように、各調査地点を 3 つのエリアに分類した。一般エリアのサンプル数は 81、銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアのサンプル数はともに 25 である。

銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオンは銅鉱山エリアのみで検出され、それらの重金属イオンの銅鉱山エリアにおける検出数は、銅イオンが 11 サンプル（検出率 44%）、コバルトイオンが 5 サンプル（検出率 20%）、ニッケルイオンが 1 サンプル（検出率 4%）であった。亜鉛イオンは一般エリアと銅鉱山エリアで検出され、亜鉛イオンの一般エリア、銅鉱山エリアにおける検出数は、それぞれ、1 サンプル（検出率 1%）、15 サンプル（検出率 60%）であった。鉄イオン、マンガンイオンは、3 つのエリアで検出され、鉄イオンにおいては、一般エリア、銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアにおける検出数は、それぞれ、25 サンプル（検出率 30%）、9 サンプル（検出率 36%）、6 サンプル（検出率 24%）、マンガンイオンにおいては、一般エリア、銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアにおける検出数は、それぞれ、9 サンプル（検出率 11%）、13 サンプル（検出率 52%）、2 サンプル（検出率 8%）であった。以上の結果から、銅鉱山エリアの銅イオン、コバルトイオン、亜鉛イオン、マンガンイオンの検出数は、他のエリアにおける検出数よりも多かった。ニッケルイオンは、すべてのエリアにおいてほとんど検出されなかった。鉄イオンの検出数は、一般エリアで最も多かったが、検出率で比較すると、銅鉱山エリアが最も高かった。

銅鉱山エリアに存在する廃銅鉱山は、キースラガー（含銅層状硫化鉄鉱床）である<sup>3)</sup>

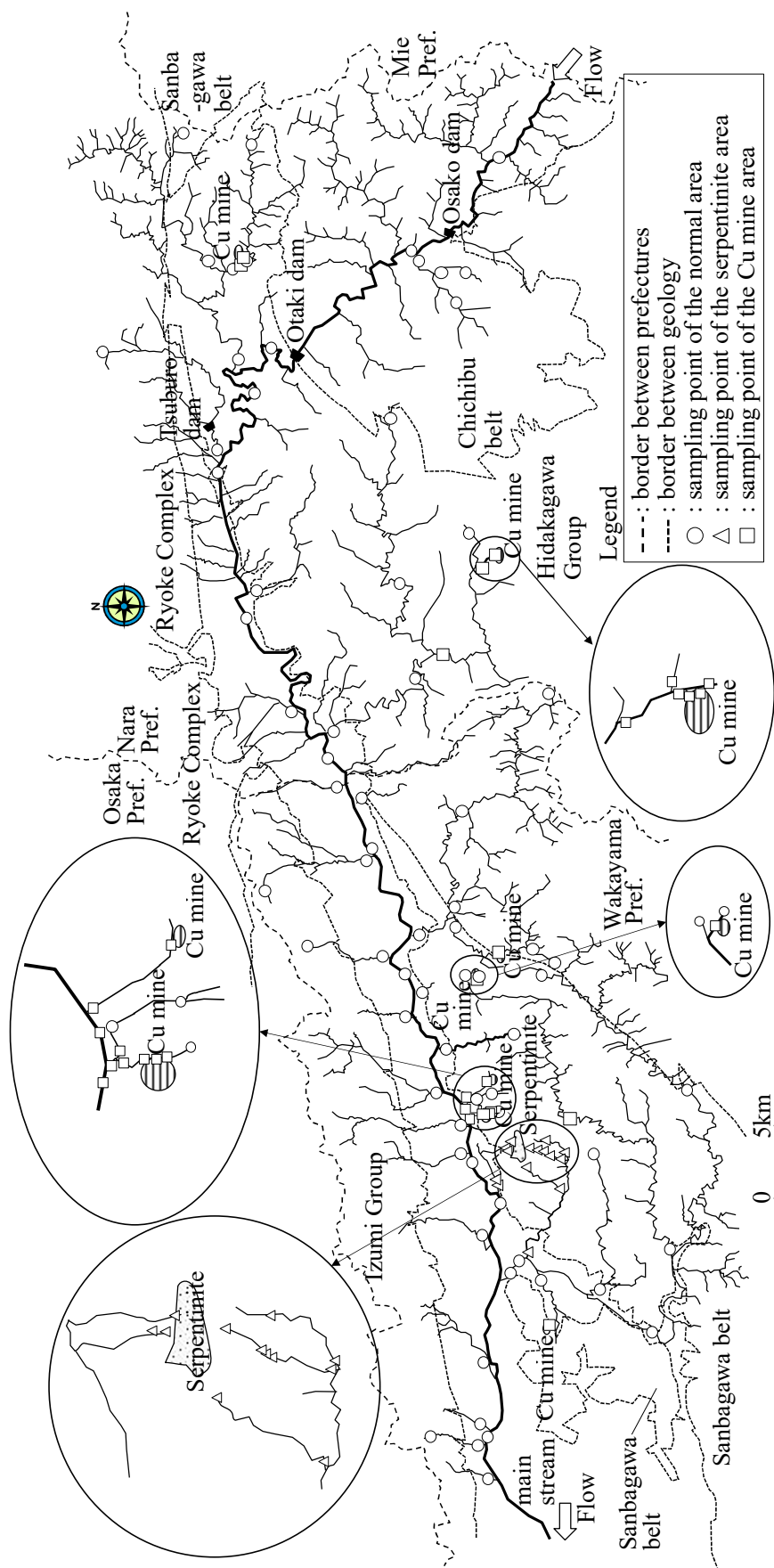


図 3-3 河川水調査地点の地質条件別分類

表 3-2 キースラガー中の黄鉄鉱と蛇紋岩の重金属含有量

	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn
cupriferous pyrite <sup>2-6)</sup>	100～ 100,000	35～2,500	20～300	100～25,000	no data	10～450
serpentinite <sup>3-6)</sup>	15～25	62～94	1,100～2,900	51～75	39,000～ 66,000	500～1,000

1) ～3-5)。また、蛇紋岩エリアには蛇紋岩が存在する。そのため、キースラガー中の黄鉄鉱および蛇紋岩に含まれる重金属含有量と表 3-1 の検出状況を比較する。表 3-2 に既往文献によるキースラガー中の黄鉄鉱と蛇紋岩に含まれる重金属含有量を示す。キースラガー中の黄鉄鉱の銅、コバルト、亜鉛は、キースラガー中の黄鉄鉱の他の元素に比べ相対的に高い濃度である。そのため、銅鉱山エリアにおいて、河川水の銅イオン、コバルトイオン、亜鉛イオンが多く検出したと考えられる。キースラガー中の黄鉄鉱のニッケルは、キースラガー中の黄鉄鉱の他の元素に比べ相対的に低い濃度であるため、銅鉱山エリアにおける河川水のニッケルイオンは多くのサンプルで不検出であったと考えられる。一方、蛇紋岩のニッケルは、蛇紋岩の他の元素に比べ相対的に高い濃度であるにもかかわらず、蛇紋岩エリアにおける河川水のニッケルイオンは検出されなかった。キースラガー中の黄鉄鉱の鉄含有量の既往文献によるデータは発見できなかったが、黄鉄鉱には 41.72% (417,200ppm) の鉄が含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があり、高い濃度である。そのため、銅鉱山エリアにおける河川水の鉄イオンの検出率は、他のエリアより高くなったと考えられる。キースラガー中の黄鉄鉱のマンガンは低い濃度であったが、銅鉱山エリアにおける河川水のマンガンイオンの検出数は他のエリアより多かった。原因については不明である。

次に、図 3-4 に、表 3-1 で「検出」と示された河川水の重金属イオン濃度を示す。

銅イオンにおいては、銅鉱山エリアのみで検出され、その濃度は 0.02～3.74ppm であった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水の銅イオン濃度は<0.01～0.016ppm であるとの報告<sup>3-8)</sup>がある。その濃度と本研究の銅鉱山エリアにおける河川水の銅イオン濃度を比較すると、後者の方が高い。また、銅鉱山の影響を顕著に受ける河川水の銅含有量は 0.860～2.080ppm であるとの報告<sup>3-9)</sup>があり、その濃度は、参考文献 3-8) の河川水の銅イオン濃度よりも高い。そのため、本研究における銅鉱山エリアの河川水の銅イオン濃度は、廃銅鉱山の影響を受けていると考えられる。

コバルトイオンにおいては、銅鉱山エリアのみで検出され、その濃度は 0.03～0.16ppm であった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水のコバルトイオン濃度は<0.00004～0.00045mg/L (≒ppm) であるとの報告<sup>3-10)</sup>がある。その濃度と本研究の銅鉱山エリアにおける河川水のコバルトイオン濃度を比較すると、後者の方が 3 オーダー高い。そのため、本研究における銅鉱山エリアの河川水のコバルトイオン濃度は、廃銅鉱山の影響を受けていると考えられる。

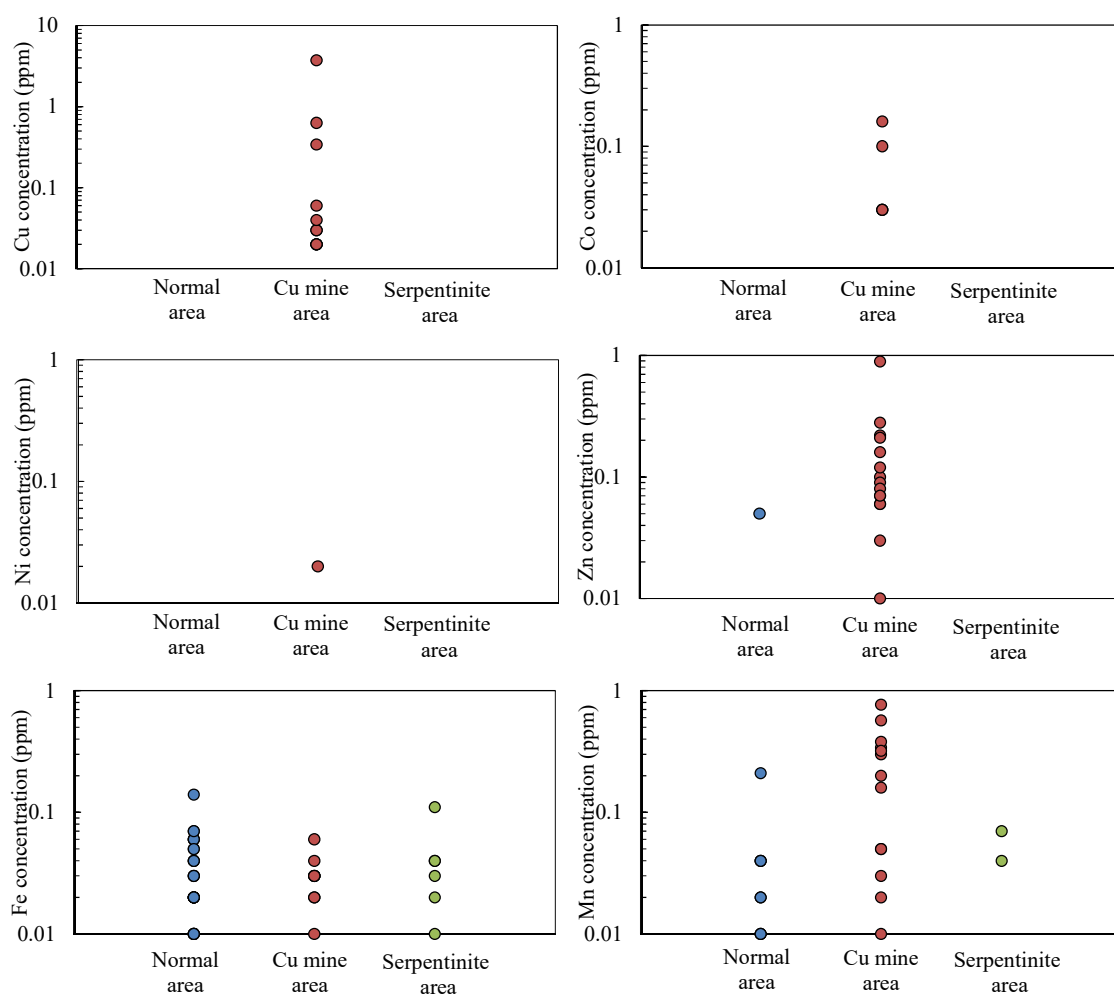


図 3-4 地質条件別の検出サンプルの重金属イオン濃度

ニッケルイオンにおいては、銅鉱山エリアのみで検出され、その濃度は 0.02ppm であった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水のニッケルイオン濃度は <0.008ppm であるとの報告がある<sup>3-8)</sup>。その濃度と本研究の銅鉱山エリアにおける河川水のニッケルイオン濃度を比較すると、後者の方が 10 倍程度高いため、本研究における銅鉱山エリアのニッケルイオン濃度は、銅鉱山の影響を受けていると考えられる。一方、表 3-2 より、蛇紋岩はキースラガー中の黄鉄鉱よりニッケルを多く含むことが示されているが、蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアの河川水のニッケルイオン濃度は、すべてのサンプルにおいて不検出であった。そのため、河川水のニッケルイオン濃度は、必ずしも地質条件の影響を示すものではないと考えられる。

亜鉛イオンにおいては、一般エリアと銅鉱山エリアで検出され、一般エリアの亜鉛イオン濃度は 0.05ppm で、銅鉱山エリアの亜鉛イオン濃度は 0.01~0.89ppm であった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水の亜鉛イオン濃度は <0.01~0.019ppm であるとの報告がある<sup>3-8)</sup>。その濃度と本研究における一般エリアの河川水の亜鉛イオン濃度を比較すると、ほぼ同程度であるが、既往研究の河川水の亜鉛イオン濃

度と本研究における銅鉱山エリアの河川水の亜鉛イオン濃度を比較すると、後者の方が1オーダー高い。そのため、本研究における銅鉱山エリアの河川水の亜鉛イオン濃度は、廃銅鉱山の影響を受けていると考えられる。

鉄イオンにおいては、すべてのエリアで検出され、一般エリアの鉄イオン濃度は0.01～0.14ppm、銅鉱山エリアの鉄イオン濃度は0.01～0.06ppm、蛇紋岩エリアの鉄イオン濃度は0.01～0.11ppmであった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水の鉄イオン濃度は0.024～0.42ppmであるとの報告がある<sup>3-8)</sup>。その濃度と本研究における一般エリア、銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアの河川水の鉄イオン濃度を比較すると、本研究における3つのエリアの方が既往研究よりも低い。また、本研究における3つのエリアの河川水の鉄イオン濃度はほぼ同程度であった。そのため、本研究における河川水の鉄イオン濃度と地質条件の関係性はみられなかった。

マンガンイオンにおいては、すべてのエリアで検出され、一般エリアのマンガンイオン濃度は0.01～0.21ppm、銅鉱山エリアのマンガンイオン濃度は0.01～0.77ppm、蛇紋岩エリアのマンガンイオン濃度は0.04～0.07ppmであった。既往研究によると、ある都市域の河川における河川水のマンガンイオン濃度は<0.01～0.27ppmであるとの報告がある<sup>3-8)</sup>。その濃度と本研究における一般エリア、銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアの河川水のマンガンイオン濃度を比較すると、一般エリアは同程度、銅鉱山エリアは3倍程度高く、蛇紋岩エリアは1/4程度であった。表3-2より、キースラガー中の黄鉄鉱のマンガン含有量は蛇紋岩よりも少ないことが示されているが、銅鉱山エリアの河川水のマンガン濃度は他のエリアの河川水のマンガンイオン濃度よりも高かった。そのため、本研究における河川水のマンガンイオン濃度と地質条件との関係性はみられなかった。

### 3.4 河川水のマグネシウムイオン濃度、 $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ 当量比による地質影響の推定

河川水質への地質による影響について、河川水のマグネシウムイオン濃度と $Mg^{2+}/Ca^{2+}$ 当量比からも考察する。本節で用いる河川水のマグネシウムイオン濃度、カルシウムイオン濃度のデータは、2013年9月、12月、2014年1月、2月、4月に採取した試料の分析値である。地質条件の分類は、3.3節と同様に、一般エリア、銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアの3つに分類した。本節で用いる地質条件別の河川水のサンプル数は、一般エリアが17サンプル、銅鉱山エリアが4サンプル、蛇紋岩エリアが16サンプルである。

図3-5に河川水のマグネシウムイオン濃度を示す。一般エリアでは1.1～5.7mg/L (≒ppm)、銅鉱山エリアでは6.3～14.5mg/L (≒ppm)、蛇紋岩エリアでは2.2～21.2mg/L (≒ppm)であった。既往研究によると、日本の河川水の平均マグネシウムイオン濃度は1.9mg/L (≒ppm)であるとの報告がある<sup>3-11)</sup>。その値と比較すると、一般エリアは同程度、銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアは文献値よりも高い値となっている。また、銅鉱山エリアに存在するキースラガー中の黄鉄鉱には、マグネシウムが50～3,000ppm含まれ<sup>2-</sup>

6), 蛇紋岩には 182,000~297,000ppm 含まれる<sup>3-6)</sup>との報告があり, それぞれ高い濃度である. そのため, 銅鉱山エリア, 蛇紋岩エリアの河川水のマグネシウムイオン濃度は, 一般エリアの河川水のマグネシウムイオン濃度よりも高くなったと考えられる. また, 河川水のマグネシウムイオン濃度は, 濃度が高い方から, 蛇紋岩エリア, 銅鉱山エリア, 一般エリアの順となっている.

次に, 図 3-6 に河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比を示す. 河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は, 地質の影響を推定する指標であり, マグネシウムを多く含む岩石の影響を受けていれば値が大きくなり, カルシウムを含む岩石の影響を受けていれば値は小さくなる. 蛇紋岩エリアにおける河川水の

$Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は 0.25 から 24, 他の 2 つのエリアの河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は 0.12 から 0.56 であり, 蛇紋岩エリアの河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は, 他の 2 つのエリアよりも高い. 先に述べたように, 蛇紋岩には多くのマグネシウムが含まれており, また, 蛇紋岩地域の地下水および地表水のマグネシウムイオン溶存量は著しく多く, 3.6~42mg/L ( $\approx$  ppm) を示すことが報告されている<sup>3-12)</sup>. 以上の結果より, 蛇紋岩エリアの河川水質は, 蛇紋岩の影響を受けていると考えられる.

### 3.5 まとめ

本章では, 河川に生息する底生動物や水生植物の体内元素濃度に影響を与えると考えられる河川水の水質と地質条件の関係性について議論を行なった.

河川水の重金属イオンの検出率 (検出限界値=0.01ppm) は, 銅イオンで 8%, コバルトイオンで 3%, ニッケルイオンで 1%, 亜鉛イオンで 12%, 鉄イオンで 31%, マンガンイオンで 18%であったため, 鉄イオン, マンガンイオンは, 河川水中で比較的良好に検出されるが, 銅イオン, コバルトイオン, ニッケルイオン, 亜鉛イオンは, 河川水中ではほとんど検出されなかった. また, 河川水中で検出された銅イオン, コバルトイオン, ニッケルイオン, 亜鉛イオン, 鉄イオン, マンガンイオンの濃度は, ほとんどが 1ppm

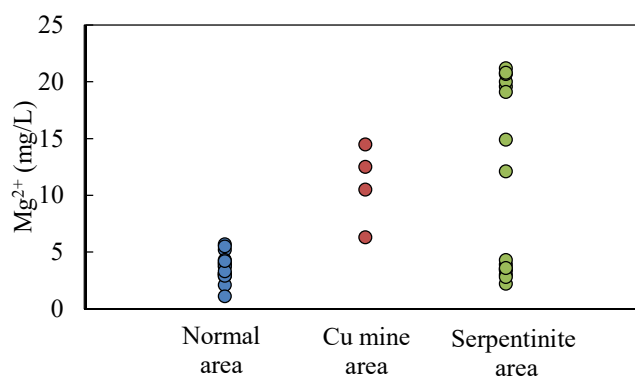


図 3-5 地質条件別の河川水のマグネシウムイオン濃度

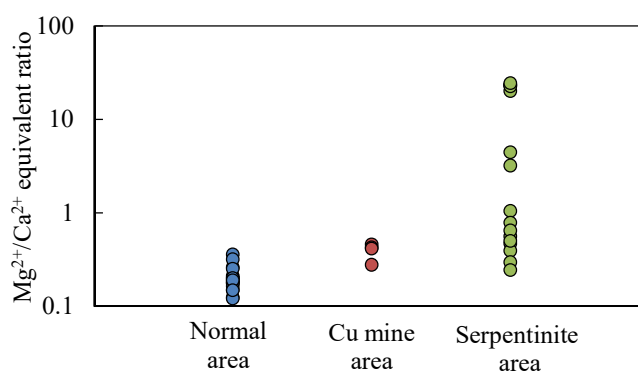


図 3-6 地質条件別の河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比

未満であったことから、河川水中におけるそれらの濃度は低いことがわかった。

河川水の重金属イオンの検出率を地質条件別に分類した結果、銅鉍山エリアにおける河川水の銅イオン、コバルトイオン、亜鉛イオンの検出率は、それぞれ、44%、20%、60%で、一般エリアと蛇紋岩エリアにおける河川水のそれらの重金属イオンの検出率（銅イオン、コバルトイオン：0%、亜鉛イオン：0～1%）と同元素間で比較すると、銅鉍山エリアの河川水の方が一般エリアと蛇紋岩エリアの河川水よりも高かった。

銅鉍山エリアにおいて検出された河川水の銅イオン濃度は 0.02～3.74ppm で、既往文献による銅鉍山の影響を顕著に受ける河川水の銅含有量 (0.860～2.080ppm) と同程度であった。銅鉍山エリアにおいて検出された河川水のコバルトイオン濃度は 0.03～0.16ppm で、既往文献による一般的な都市河川のコバルトイオン濃度 (<0.00004～0.00045mg/L (≒ppm)) よりも高かった。銅鉍山エリアにおいて検出された河川水の亜鉛イオン濃度は 0.01～0.89ppm で、一般エリアにおいて検出された亜鉛イオン濃度 (0.05ppm) や既往研究による一般的な都市河川の亜鉛イオン濃度 (<0.01～0.019ppm) よりも高かった。紀の川流域の廃銅鉍山に含まれる黄鉄鉍中には、多量の銅、コバルト、亜鉛が含まれることが知られていることから、銅鉍山エリアの河川水の銅イオン濃度、コバルトイオン濃度、亜鉛イオン濃度は、廃銅鉍山の影響を受けていると考えられた。

銅鉍山エリアにおける河川水の鉄イオンの検出率は 36%で、一般エリアと蛇紋岩エリアにおける河川水の鉄イオンの検出率 (24～30%) よりも高かった。また、一般エリアで検出された河川水の鉄イオン濃度は 0.01～0.14ppm、銅鉍山エリアで検出された河川水の鉄イオン濃度は 0.01～0.06ppm、蛇紋岩エリアで検出された河川水の鉄イオン濃度は 0.01～0.11ppm で、3つのエリアの河川水の鉄イオン濃度はほぼ同程度であった。それらの濃度は、既往研究による一般的な都市河川における河川水の鉄イオン濃度 (0.024～0.42ppm) よりも低かった。廃銅鉍山に含まれる黄鉄鉍中には鉄の含有量が多いことから、河川水の鉄イオンの検出率が、銅鉍山エリアの方が他のエリアよりも高いと考えられたが、本研究における河川水の鉄イオン濃度は、銅鉍山エリアで高い濃度を示さなかったため、本研究における河川水の鉄イオン濃度と地質条件の関係性はみられなかった。河川水のニッケルイオンの検出率は、銅鉍山エリアで1%、一般エリア、蛇紋岩エリアではともに0%であった。また、銅鉍山エリアにおいて検出された河川水のニッケルイオン濃度は 0.02ppm で、既往研究による一般的な都市河川における河川水のニッケルイオン濃度 (<0.008ppm) よりも高かったが、多量のニッケルが含まれることが知られている蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアの河川水でニッケルイオンが検出されなかったため、河川水のニッケルイオン濃度は、必ずしも地質条件の影響を示すものではないと考えられた。銅鉍山エリアにおける河川水のマンガンイオンの検出率は52%で、一般エリア、蛇紋岩エリアにおける河川水のマンガンイオンの検出率(一般エリア:11%、蛇紋岩エリア:8%) よりも高かった。また、分析により検出された河川水のマンガンイオン濃度は、銅鉍山エリアで 0.01～0.77ppm で、一般エリア (0.01～0.21ppm)、蛇紋

岩エリア (0.04~0.07ppm) や既往研究による一般的な都市河川の河川水のマンガンイオン濃度 (<0.01~0.27ppm) よりも高かった。しかし、廃銅鉾山に存在する黄鉄鉾中のマンガン含有量は多くないことから、河川水のマンガンイオン濃度と地質条件との関係性はみられなかった。

蛇紋岩エリアにおける河川水のマグネシウムイオン濃度は 2.2~21.2mg/L ( $\approx$ ppm) で、銅鉾山エリア、一般エリアにおける河川水のマグネシウムイオン濃度 (銅鉾山エリア : 6.3~14.5mg/L ( $\approx$ ppm), 一般エリア : 1.1~5.7mg/L ( $\approx$ ppm)) よりも高かった。また、河川水質の地質による影響を推定する指標とされる河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比より、蛇紋岩エリアにおける河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は 0.25~24 で、銅鉾山エリア、一般エリアの河川水の  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比 (0.12~0.56) よりも高かった。蛇紋岩には多量のマグネシウムが含まれていることが知られており、また、蛇紋岩地域の地下水および地表水のマグネシウムイオン溶存量は著しく多いことも知られていることから、蛇紋岩エリアの河川水質は、蛇紋岩の影響を受けていると考えられた。

以上のことから、河川水のマグネシウムイオン濃度、カルシウムイオン濃度といった主要化学成分では地質条件の違いが明確にみられたが、河川水の重金属イオンにおいては、多くの河川水で不検出となり、また検出されても低い濃度であり、地質条件との関係性は明瞭ではなかった。しかし、河川水の銅イオン濃度、コバルトイオン濃度、亜鉛イオン濃度においては、廃銅鉾山の影響をいくぶんか示した。



## 第4章 底生動物の重金属特性

### 4.1 はじめに

第3章において、河川水中の重金属濃度は低いことが多く、地質条件の影響が必ずしも反映されておらず、河川水の重金属濃度では水生生物への地質条件の影響を把握するのに十分でないことがわかった。一方、水生生物は河川水や堆積物から重金属を取り込み濃縮するため、実際に影響を与えている地質条件の影響を反映し、かつ、河川水よりも濃度が高くなると考えられる。そこで、本章では、水生生物のうち、底生動物について、研究対象地に存在する種類やそれらの重金属濃度を調査し、底生動物の重金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。

### 4.2 各種底生動物の出現頻度の比較

底生動物の重金属濃度を用いて地質条件との関係性を議論するにあたり、研究対象地において、どのような種類の底生動物が存在し、また、それらの種類ごとの存在割合を把握することは重要である。本研究では、のべ54地点において底生動物の採取を行っており、本節では、各種底生動物の出現地点数を比較する。図4-1に各種底生動物の出現地点数を示す。採取した底生動物は、Potamonidae, Trichopteraの幼虫, Corydalidaeの幼虫, Odonataの幼虫, Plecopteraの幼虫, Tipulidaeの幼虫, Ephemeropteraの幼虫, Corixidaeの8種類である。

54地点における底生動物の採取の結果、Potamonidaeは21地点、Trichopteraの幼虫は12地点、Corydalidaeの幼虫は10地点、Odonataの幼虫は11地点、Plecopteraの幼虫は19地点、Tipulidaeの幼虫は17地点、Ephemeropteraの幼虫は13地点、Corixidaeは9地点で採取された。そのため、Potamonidae, Plecopteraの幼虫, Tipulidaeの幼虫が比較的出現頻度が高く、Corydalidaeの幼虫, Corixidaeは比較的出現頻度が低いことがわかつ

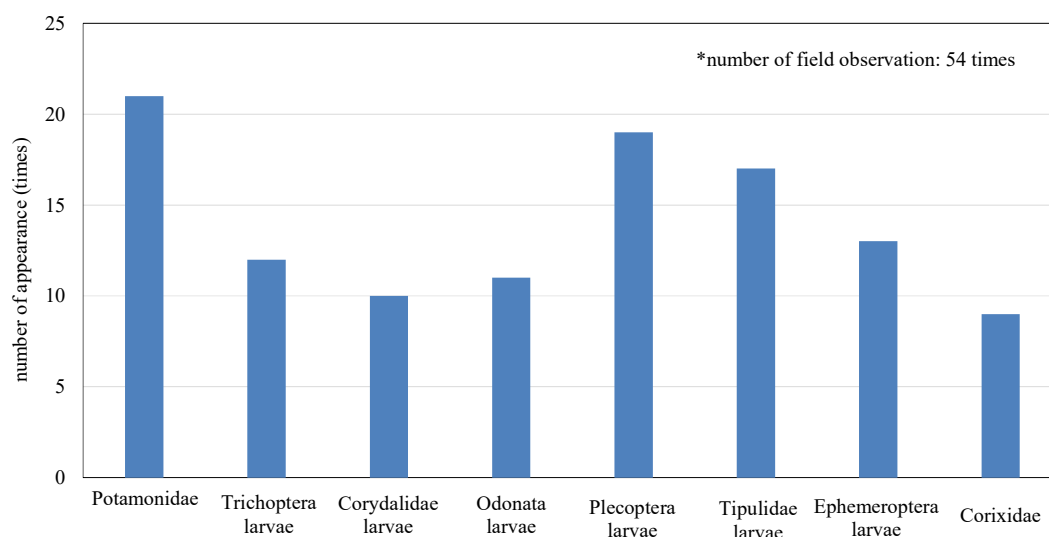


図4-1 各種底生動物の出現地点数

た。

#### 4.3 各種底生動物の出現頻度と地質条件の関係

図 4-2 に、図 4-1 で示した各種底生動物の出現地点数を地質条件別に示す。地質条件の分類は、3.3 節と同様に、蛇紋岩エリア、銅鉾山エリア、一般エリアの 3 つに分類した。また、図 4-3 に、底生動物を採取した地点の地質条件分類を示す。Potamonidae の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 12 地点、銅鉾山エリアで 3 地点、一般エリアで 6 地点であった。Trichoptera の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 3 地点、銅鉾山エリアで 2 地点、一般エリアで 7 地点であった。Corydalidae の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 6 地点、銅鉾山エリアで 1 地点、一般エリアで 3 地点であった。Odonata の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 5 地点、銅鉾山エリアで 3 地点、一般エリアで 3 地点であった。Plecoptera の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 7 地点、銅鉾山エリアで 2 地点、一般エリアで 10 地点であった。Tipulidae の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉾山エリアで 5 地点、一般エリアで 12 地点であった。Ephemeroptera の幼虫の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 1 地点、銅鉾山エリアで 2 地点、一般エリアで 10 地点であった。Corixidae の出現地点数は、蛇紋岩エリアで 1 地点、銅鉾山エリアで 1 地点、一般エリアで 7 地点であった。

以上の結果から、Tipulidae の幼虫以外の底生動物は 3 つのエリアすべてで採取された。そのため、これらの底生動物は、様々な地質条件に対応して生息すると考えられる。一方、Tipulidae の幼虫は銅鉾山エリアと一般エリアのみで採取された。Tipulidae の幼虫は、比較的水質汚濁に強いとされている<sup>4-1)</sup>。銅鉾山エリアは、廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響を受ける。また、図 4-3 より、一般エリアの底生動物採取地点は、流域下流部の地点が多く、一般的に、河川の流域下流部の水質は、人間活動により汚濁が進んでいる場合が多い。そのため、Tipulidae の幼虫は、銅鉾山エリアと一般エリアのみで採取されたと考えられる。また、各地質条件において、各種底生動物の出現地点

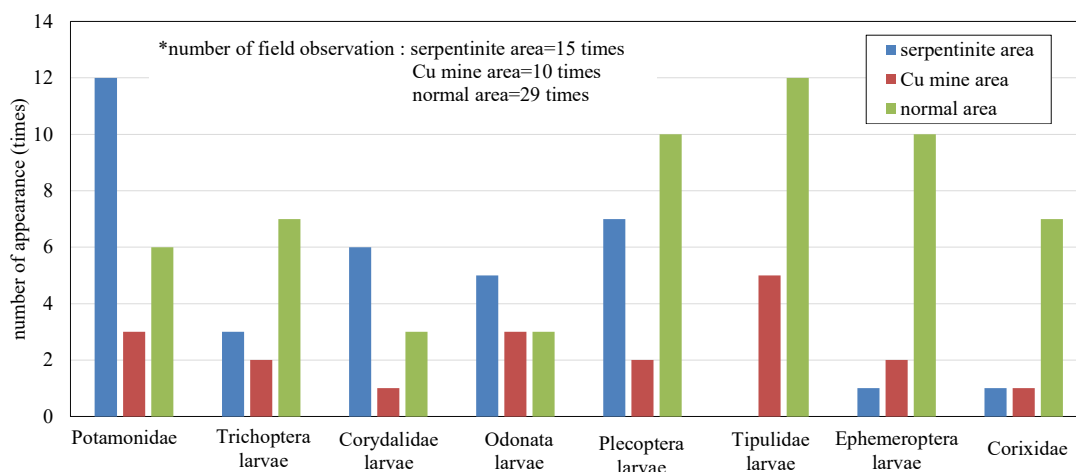


図 4-2 地質条件別の各種底生動物の出現地点数

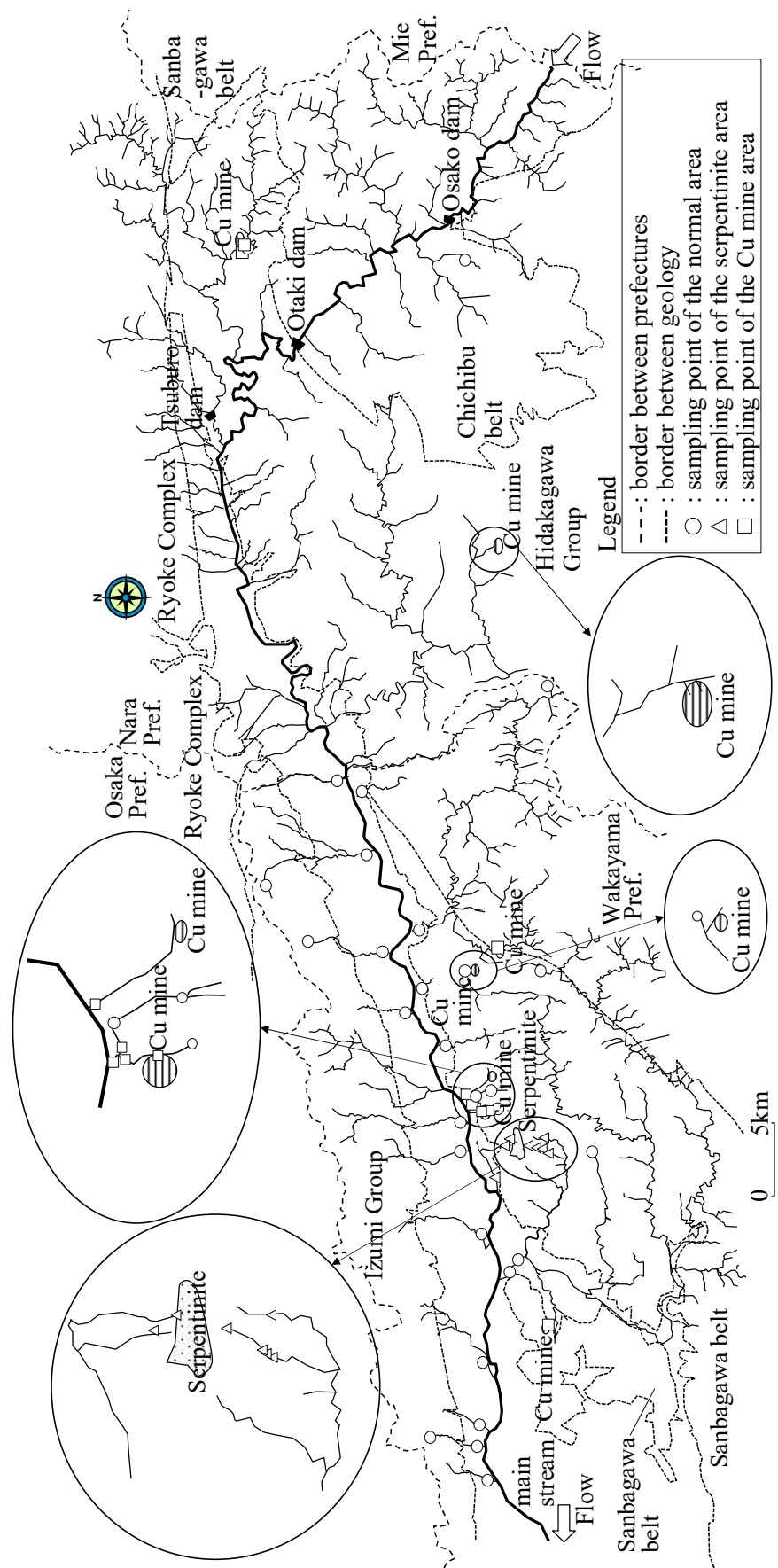


図 4-3 底生動物採取地点の地質条件別分類

表 4-1 各種底生動物の地質条件別の出現率

unit : %

	Potamonidae	Trichoptera larvae	Corydalidae larvae	Odonata larvae
serpentinite area	80.0	20.0	40.0	33.3
Cu mine area	30.0	20.0	10.0	30.0
normal area	20.7	24.1	10.3	10.3
	Plecoptera larvae	Tipulidae larvae	Ephemeroptera larvae	Corixidae
serpentinite area	46.7	0.0	6.7	6.7
Cu mine area	20.0	50.0	20.0	10.0
normal area	34.5	41.4	34.5	24.1

数を比較すると、蛇紋岩エリアにおいては Potamonidae が、銅鉱山エリアと一般エリアにおいては Tipulidae の幼虫が最も多かった。

次に、図 4-2 に示した地質条件別の各種底生動物の出現地点数を、各地質条件における底生動物の採取地点数（蛇紋岩エリア：15 地点、銅鉱山エリア：10 地点、一般エリア：29 地点）で除した時の割合（以下、出現率と表す）を表 4-1 に示す。

Potamonidae の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、80.0%、30.0%、20.7%、Corydalidae の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、40.0%、10.0%、10.3%、Plecoptera の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、46.7%、20.0%、34.5% であった。そのため、それらの底生動物の蛇紋岩エリアにおける出現率は高かった。

Tipulidae の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、0.0%、50.0%、41.4% であった。そのため、Tipulidae の幼虫の銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は高かった。

Trichoptera の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、20.0%、20.0%、24.1%、Odonata の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、33.3%、30.0%、10.3%、Ephemeroptera の幼虫の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、6.7%、20.0%、34.5%、Corixidae の蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、6.7%、10.0%、24.1% であった。そのため、それらの底生動物の出現率は、すべてのエリアにおいて高くなかった。

Potamonidae、Corydalidae の幼虫、Plecoptera の幼虫は、生物指標に基づく水質判定において、きれいな水に生息する生物であると分類されている<sup>42)</sup>。また、図 4-3 より、蛇紋岩エリアの底生動物採取地点は、流域上流部の地点が多く、一般的に、河川の上流部は人間活動の影響が少なく、水質は良好な場合が多い。Tipulidae の幼虫は、比較的水質汚濁に強い<sup>41)</sup>とされており、銅鉱山エリアは、廃銅鉱山からの排水や土粒子による

影響があり、また、図 4-3 より、一般エリアの底生動物採取地点は流域下流部の地点が多く、一般的に、河川の流域下流部の水質は、人間活動により汚濁が進んでいる場合が多い。以上の結果から、Potamonidae, Corydalidae の幼虫、Plecoptera の幼虫は、蛇紋岩エリアにおいてよく出現し、Tipulidae の幼虫は、銅鉾山エリア、一般エリアにおいてよく出現したと考えられる。

#### 4.4 各種底生動物の重金属濃度特性

図 4-4 に各種底生動物の重金属濃度を示す。なお、三角の白抜きマーカーは、底生動物を酸溶解し、ろ過した後の溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の底生動物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

各種底生動物毎に、各種重金属濃度を相対的に比較すると、Potamonidae, Corydalidae の幼虫、Odonata の幼虫、Plecoptera の幼虫、Tipulidae の幼虫、Ephemeroptera の幼虫、Corixidae については、鉄濃度が相対的に最も高く、次いで、マンガン濃度、亜鉛濃度、銅濃度が相対的に高く、ニッケル濃度、コバルト濃度は相対的に低かった。

表 4-2 に既往研究による底生動物の重金属濃度を示す。Potamonidae, Corydalidae の幼虫、Plecoptera の幼虫の鉄濃度、マンガン濃度、亜鉛濃度、銅濃度は、それぞれの底生動物の重金属のうちで相対的に高かった。Potamonidae のニッケル濃度、コバルト濃度、Plecoptera の幼虫のニッケル濃度は、それぞれの底生動物の重金属のうちで相対的に低かった。Corydalidae の幼虫のコバルト濃度、ニッケル濃度、Plecoptera の幼虫のコバルト濃度は文献値が得られなかった。以上の結果から、本研究における Potamonidae, Corydalidae の幼虫、Plecoptera の幼虫のそれぞれの底生動物の重金属濃度の相対的な関係については、既往研究による結果と同様の傾向を示した。

既往研究による Ephemeroptera の幼虫の重金属濃度は、亜鉛濃度が相対的に最も高く、次いで、鉄濃度、マンガン濃度、銅濃度が相対的に高かった。Ephemeroptera の幼虫のコバルト濃度、ニッケル濃度は文献値が得られなかった。以上の結果から、Ephemeroptera の幼虫の重金属濃度の相対的な関係については、本研究と既往研究で異なる傾向を示した。既往研究対象地は銅鉾山が存在する河川であり、本研究の対象地である紀の川流域にも廃銅鉾山が存在し、廃銅鉾山下流の地点で Ephemeroptera の幼虫の採取を行なっている。また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉾山中の黄鉄鉱には多量の亜鉛が含まれていることが示されている。以上のことから、本研究と既往研究で Ephemeroptera の幼虫の重金属濃度の相対的な関係が異なり、既往研究における Ephemeroptera の幼虫の体内の亜鉛濃度が他の重金属濃度と比較して最も高くなった原因として、調査地点の汚染程度の違いが考えられる。

図 4-4 より、Trichoptera の幼虫の重金属濃度は、鉄濃度が相対的に最も高く、次いで、マンガン濃度、亜鉛濃度、ニッケル濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度は低か

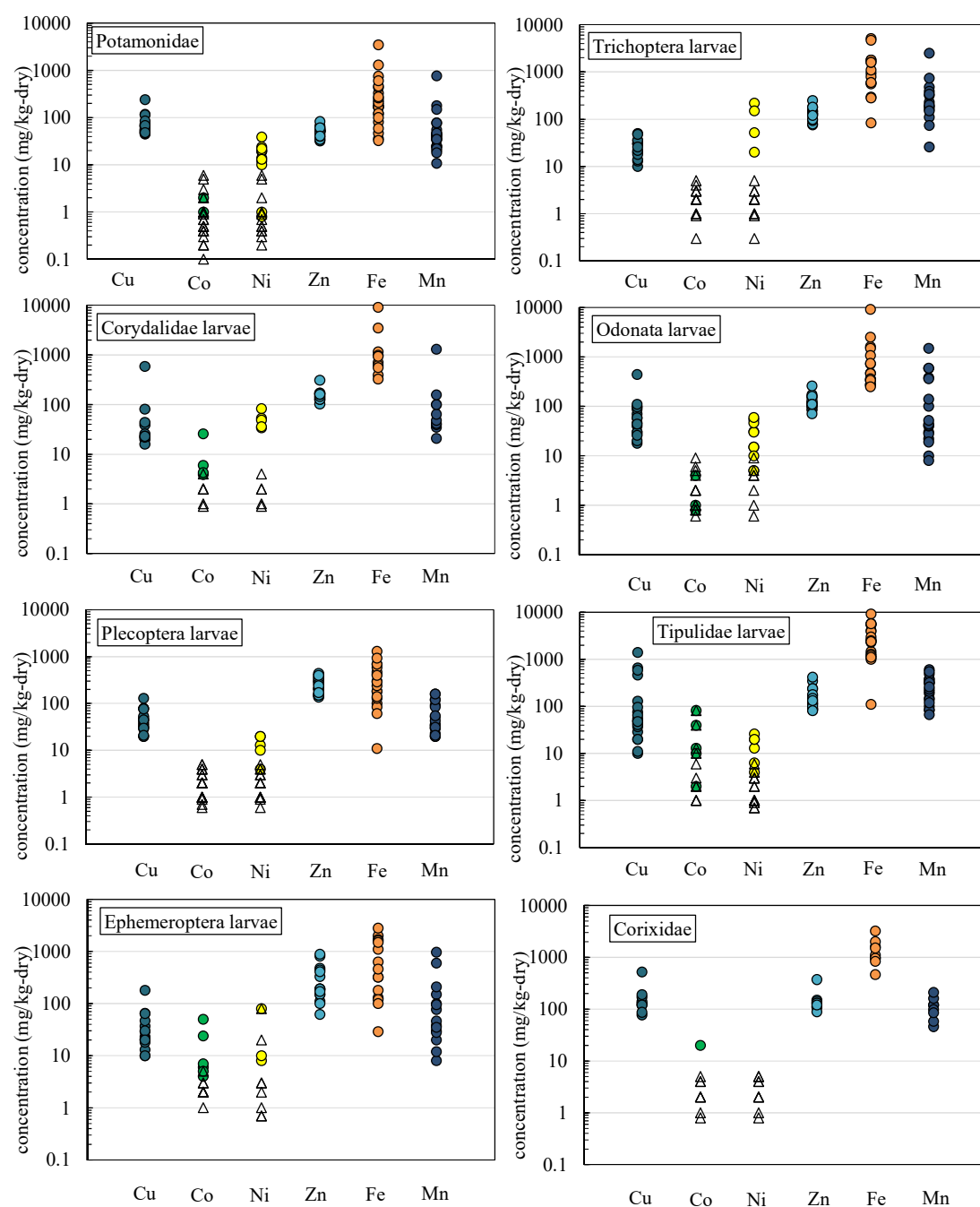


図 4-4 各種底生動物の重金属濃度

った。表 4-2 より、既往研究による Trichoptera の幼虫の体内の重金属濃度は、鉄濃度が相対的に最も高く、次いで、マンガン濃度、亜鉛濃度、銅濃度が相対的に高く、ニッケル濃度、コバルト濃度は相対的に低かった。そのため、Trichoptera の幼虫の体内の重金属濃度の相対的な関係については、本研究と既往研究で異なる傾向を示した。既往研究対象地は銅鉱山が存在する河川であるが、本研究の対象地である紀の川流域には廃銅鉱山と蛇紋岩が存在し、廃銅鉱山や蛇紋岩下流の地点で Trichoptera の幼虫の採取を行っている。また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には多量の銅が、蛇

表 4-2 各種底生動物の重金属濃度の文献値

	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn	reference No.
Potamonidae	155	1.1	3.0	70	1,725	65	4-3)
Trichoptera larvae	27-570	6-21	6-120	100-310	2,800-7,800	230-1,180	1-8)
Corydalidae larvae	10-600	no data	no data	25-1,200	20-4,300	5-1,900	1-10)
Odonata larvae	no data	no data	no data	no data	no data	no data	
Plecoptera larvae	about 50	no data	about 2	about 160	about 1,000	about 150	4-4)
Tipulidae larvae	no data	no data	no data	no data	no data	no data	
Ephemeroptera larvae	28-857	no data	no data	184-3,460	218-1,728	77-468	1-15)
Corixidae	no data	no data	no data	no data	no data	no data	

unit : mg/kg-dry

紋岩中には多量のニッケルが含まれることが示されている。以上のことから, Trichoptera の幼虫の体内のニッケル濃度が, 既往研究では 6 種の重金属濃度のうちで相対的に低かったが, 本研究では 6 種の重金属濃度のうちで相対的に高かった原因は, 蛇紋岩の有無によるものと考えられる。また, Trichoptera の幼虫の体内の銅濃度が, 既往研究では 6 種の重金属濃度のうちで相対的に高かったが, 本研究では 6 種の重金属濃度のうちで相対的に低かった原因は, Trichoptera の幼虫の採取地点の汚染程度の違いが考えられる。

Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae については, 既往研究によるデータが見えず, 本研究による値との比較はできなかった。

次に, 図 4-4 と表 4-2 より, 各種底生動物において, 本研究と既往研究の重金属濃度を同元素間で比較する。Potamonidae においては, 銅, コバルト, ニッケル, 鉄, マンガンの濃度は, 本研究の方が既往研究よりも高く, 亜鉛濃度は本研究と既往研究で同程度であった。既往研究における Potamonidae の調査対象地は森林地域であり, 人間活動による影響が少ないと考えられるため, Potamonidae に影響を与える河川水や河川堆積物中の銅, コバルト, ニッケル, 鉄, マンガンの濃度は低いと考えられる。一方, 本研究対象地では, 人間活動による影響が少ないと考えられる流域上流部のみならず, 人間活動による影響が大きいと考えられる流域下流部や特徴的な地質条件である廃銅鉱山や蛇紋岩の下流の地点でも Potamonidae の採取を行なっているため, Potamonidae に影響を与える河川水や河川堆積物中の銅, コバルト, ニッケル, 鉄, マンガンの濃度は, 既往研究の対象地のそれらの濃度よりも高いと考えられる。そのため, 本研究における銅, コバルト, ニッケル, 鉄, マンガンの濃度が, 既往研究におけるそれらの濃度よりも高くなった原因は, 本研究と既往研究における Potamonidae の採取地点の環境条件の違いと考えられる。また, Potamonidae の亜鉛濃度は, 本研究と既往研究で調査対象地の環境条件が異なっても, 本研究と既往研究で同程度であったことから, Potamonidae の

亜鉛蓄積能力が 80mg/kg-dry 程度なのではないかと考えられる。

*Trichoptera* の幼虫においては、本研究と既往研究の重金属濃度を同元素間で比較すると、ニッケル、マンガンの濃度は本研究の方が既往研究よりも高く、銅、コバルト、鉄の濃度は本研究の方が既往研究よりも低く、亜鉛濃度は本研究と既往研究で同程度であった。*Corydalidae* の幼虫においては、本研究と既往研究の重金属濃度を同元素間で比較すると、鉄濃度は本研究の方が既往研究よりも高く、亜鉛、マンガンの濃度は本研究の方が既往研究よりも低く、銅濃度は本研究と既往研究で同程度、コバルト、ニッケルの濃度は既往研究によるデータがなく比較できなかった。*Ephemeroptera* の幼虫においては、本研究と既往研究の重金属濃度を同元素間で比較すると、鉄、マンガンの濃度は本研究の方が既往研究よりも高く、銅、亜鉛の濃度は本研究の方が既往研究よりも低く、コバルト、ニッケルの濃度は既往研究によるデータがなく比較できなかった。

既往研究による *Trichoptera* の幼虫、*Corydalidae* の幼虫、*Ephemeroptera* の幼虫の調査対象地は、いずれも鉱山の影響を受ける河川で、本研究においても廃銅鉱山下流の地点でそれらの底生動物の採取を行なっているため、調査対象地の環境条件としては似た条件である。そのため、本研究と既往研究で濃度に差異があった、*Trichoptera* の幼虫の銅、コバルト、ニッケル、鉄、マンガンの濃度、*Corydalidae* の幼虫の亜鉛、鉄、マンガンの濃度、*Ephemeroptera* の幼虫の銅、亜鉛、鉄、マンガンの濃度については、本研究と既往研究における調査対象地の汚染状況の差によるものと考えられる。一方、*Trichoptera* の幼虫の亜鉛濃度、*Corydalidae* の幼虫の銅濃度は、本研究と既往研究で同程度であり、また、本研究と既往研究における調査対象地の環境条件は似た条件であったため、*Trichoptera* の幼虫の亜鉛濃度、*Corydalidae* の幼虫の銅濃度は、本研究と既往研究で同様の結果を示した。

*Plecoptera* の幼虫においては、本研究と既往研究の重金属濃度を同元素間で比較すると、銅、ニッケル、亜鉛の濃度は、本研究の方が既往研究よりも高く、鉄、マンガンの濃度は本研究と既往研究で同程度、コバルト濃度は既往研究によるデータがなく比較できなかった。既往研究による *Plecoptera* の幼虫の調査対象地は下水処理水流入後の河川であり、本研究対象地に存在する廃銅鉱山や蛇紋岩といった特徴的な地質条件は存在しない。そのため、本研究における *Plecoptera* の幼虫の銅、ニッケル、亜鉛の濃度が既往研究よりも高くなった原因は、本研究と既往研究における *Plecoptera* の幼虫の採取地点の環境条件の違いと考えられる。一方、*Plecoptera* の幼虫の鉄、マンガンの濃度については、本研究と既往研究で調査対象地の環境条件が異なっても、ほぼ同程度の濃度となったことから、*Plecoptera* の幼虫の鉄蓄積能力が 1,300mg/kg-dry 程度、マンガン蓄積能力が 160mg/kg-dry 程度なのではないかと考えられる。

*Odonata* の幼虫、*Tipulidae* の幼虫、*Corixidae* については、既往研究によるデータが発見できず、本研究による値との比較はできなかった。



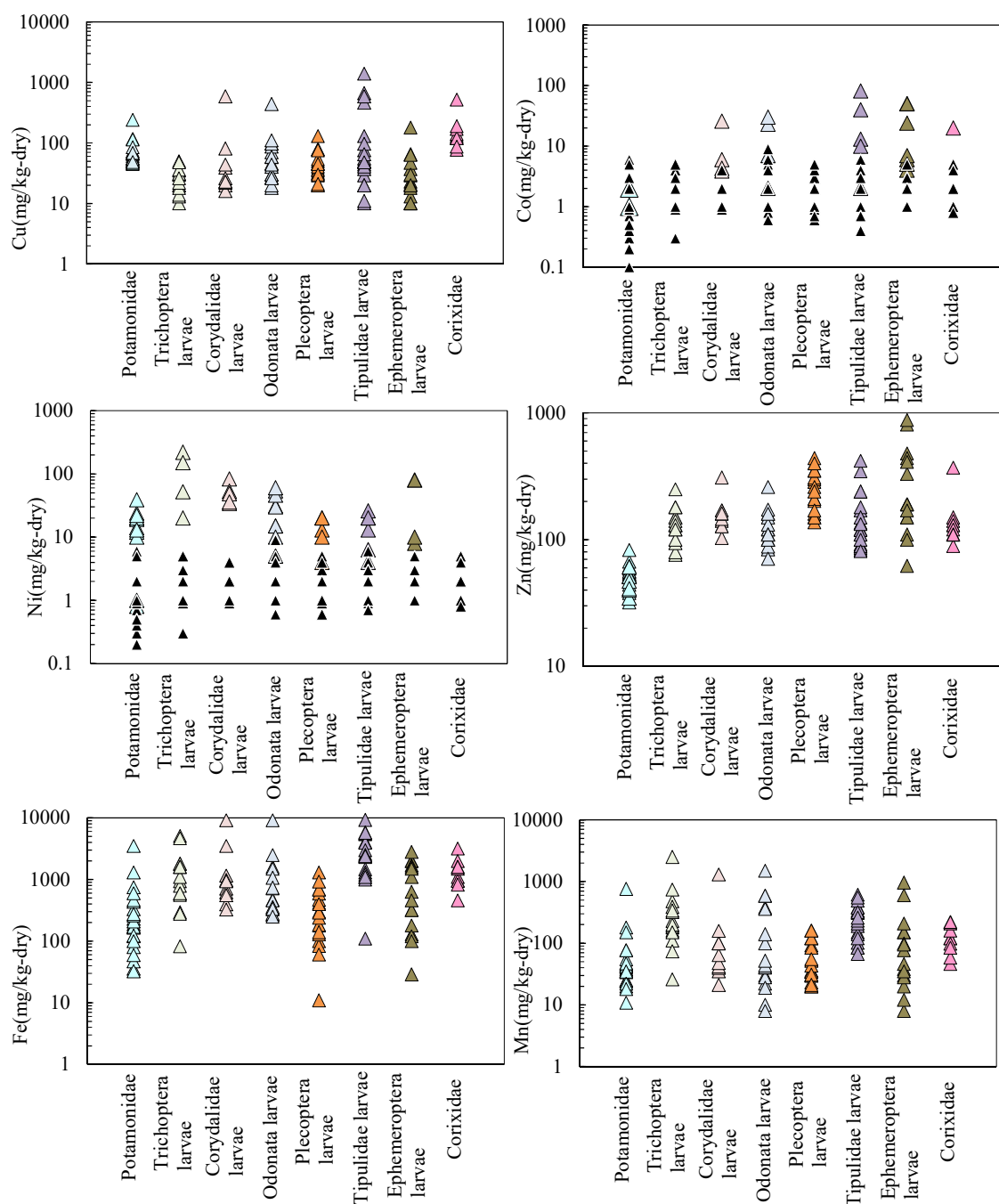


図 4-5 底生動物間の重金属濃度の比較

#### 4.5 底生動物間の重金属濃度の比較

図 4-5 に、各種底生動物の重金属濃度を示す。なお、三角の黒塗マーカーは、底生動物を酸溶解し、ろ過した後の溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の底生動物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Tipulidae の幼虫の銅濃度、コバルト濃度、鉄濃度は、それぞれ、10～1,400mg/kg-dry,

0.4～82mg/kg-dry, 110～9,300mg/kg-dry で, 他の底生動物の濃度(銅:10～590mg/kg-dry, コバルト:0.1～50mg/kg-dry, 鉄:11～9,100mg/kg-dry)と比較して, 最も高い濃度および広い濃度範囲を示した. Trichoptera の幼虫のニッケル濃度, マンガン濃度は, それぞれ, 0.3～220mg/kg-dry, 26～2,500mg/kg-dry で, 他の底生動物の濃度(ニッケル:0.2～83mg/kg-dry, マンガン:8～1,500mg/kg-dry)と比較して, 最も高い濃度および広い濃度範囲を示した. Ephemeroptera の幼虫の亜鉛濃度は 62～880mg/kg-dry で, 他の底生動物の亜鉛濃度(32～440mg/kg-dry)と比較して最も高い濃度および最も広い濃度範囲を示した.

重金属の濃度範囲が低濃度から高濃度まで広く, さらに, 高い濃度を示す昆虫は環境条件の変化への対応力や重金属に対する耐性が高いと考えられる. 表 4-2 に示す既往研究結果より, Trichoptera の幼虫のニッケル濃度, マンガン濃度は, それぞれ, 6～120mg/kg-dry, 230～1,180mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫の亜鉛濃度は 184～3,460mg/kg-dry で, 表 4-2 に示す底生動物のうちで, 高い濃度と広い濃度範囲を示した. そのため, 既往研究における Trichoptera の幼虫のニッケル濃度, マンガン濃度, Ephemeroptera の幼虫の亜鉛濃度においても, 本研究と同様の傾向を示した. なお, 表 4-2 より, 既往研究による Tipulidae の幼虫の銅濃度, コバルト濃度, 鉄濃度のデータは入手できなかったため, 既往研究における他の底生動物との比較はできなかった.

以上のことから, Tipulidae の幼虫は銅, コバルト, 鉄について, Trichoptera の幼虫はニッケル, マンガンについて, Ephemeroptera の幼虫は亜鉛について, 耐性を持ち, 環境条件の変化による濃度変化に最も対応できる底生動物であると考えられる.

#### 4.6 底生動物と河川水の重金属濃度の比較

表 4-3 に各種底生動物と河川水の重金属濃度を示す. 底生動物の銅濃度, コバルト濃度, ニッケル濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度, マンガン濃度は, それぞれ, 10～1,400mg/kg-dry

表 4-3 各種底生動物と河川水の重金属濃度

unit: mg/kg-dry(=ppm)(benthic animals), ppm(river water)						
	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn
Potamonidae	45 - 241	0.1 - 6	0.2 - 39	32 - 82.9	32.7 - 3,500	10.8 - 760
Trichoptera larvae	10 - 50	0.3 - 5	0.3 - 220	76 - 250	83 - 5,100	26 - 2,500
Corydalidae larvae	16 - 590	0.9 - 26	0.9 - 83	103 - 310	326 - 9,100	21 - 1,300
Odonata larvae	18 - 440	0.6 - 30	0.6 - 60	70.7 - 260	250 - 9,100	8 - 1,500
Plecoptera larvae	20 - 130	0.6 - 5	0.6 - 20	137 - 440	11 - 1,300	20 - 160
Tipulidae larvae	10 - 1,400	0.4 - 82	0.7 - 26	81 - 420	110 - 9,300	67 - 610
Ephemeroptera larvae	10 - 180	1 - 50	1 - 80	62 - 880	29 - 2,800	8 - 960
Corixidae	77 - 520	0.8 - 20	0.8 - 5	89 - 370	460 - 3,200	46 - 220
river water	<0.01 - 3.74	<0.01 - 0.16	<0.01 - 0.02	<0.01 - 0.89	<0.01 - 0.14	<0.01 - 0.77

(=ppm), 0.1~82mg/kg-dry (=ppm), 0.2~220mg/kg-dry (=ppm), 32~880mg/kg-dry (=ppm), 11~9,300mg/kg-dry (=ppm), 8~2,500mg/kg-dry (=ppm) であった。河川水の銅濃度, コバルト濃度, ニッケル濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度, マンガン濃度は, それぞれ, <0.01~3.74ppm, <0.01~0.16ppm, <0.01~0.02ppm, <0.01~0.89ppm, <0.01~0.14ppm, <0.01~0.77ppm であった。そのため, すべての重金属において, 底生動物の重金属濃度は河川水よりも高かった。この結果は, 生物濃縮によるものと考えられる。既往研究において, Trichoptera のカドミウムや銅<sup>1-9)</sup>, Corydalidae の銅, 鉄, マンガン, 鉛, 亜鉛, ヒ素<sup>1-10)</sup>, Ephemeroptera のカドミウム, 銅, 亜鉛, 鉄, マンガン<sup>1-15)</sup> について, 河川水のそれらの濃度より高くなり, さらに, 河川水の重金属濃度は低いことが報告されている。また, 第3章において, 本研究対象地における河川水の重金属濃度が低く, 地質条件の影響を把握しにくいことが指摘された。以上のことから, 底生動物の重金属濃度は河川流域の地質条件の影響を把握するために有用であると考えられる。

#### 4.7 底生動物間の重金属の濃縮係数の比較

図4-6に, 各種底生動物の重金属の濃縮係数を示す。濃縮係数は次式により計算した。

$$\text{Concentration factor} = M.C. \text{ (insect)} / M.C. \text{ (river water)}$$

$M.C. \text{ (insect)}$  : 底生動物の重金属濃度 (mg/kg-dry=ppm)

$M.C. \text{ (river water)}$  : 河川水の重金属濃度 (ppm)

なお, 河川水の重金属分析結果が不検出であったサンプルについては, 検出限界値である 0.01ppm を河川水の重金属濃度として濃縮係数を計算した。また, 図中の三角の黒塗マーカーは, 底生動物を酸溶解したサンプル溶液の分析結果が不検出であったことを示し, その場合の底生動物の重金属濃度は, 溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Tipulidae の幼虫の濃縮係数は, 銅は 1,000~66,000, 鉄は 5,500~930,000 で, それらの重金属において, 他の底生動物の濃縮係数 (銅: 1,000~30,000, 鉄: 400~910,000) と比較して, 最も高かった。Trichoptera の幼虫の濃縮係数は, ニッケルは 30~22,000, マンガンは 2,600~250,000 で, それらの重金属において, 他の底生動物の濃縮係数 (ニッケル: 20~8,300, マンガン: 200~150,000) と比較して, 最も高かった。Ephemeroptera の幼虫の濃縮係数は, コバルトは 100~5,000, 亜鉛は 3,000~88,000 で, それらの重金属において, 他の底生動物 (コバルト: 10~2,700, 亜鉛: 600~35,000) と比較して, 最も高かった。

これらの結果より, コバルトを除き, 4.5 節の各種底生動物間の重金属濃度による比較結果と同じく, Tipulidae の幼虫は銅, 鉄について, Trichoptera の幼虫はニッケル, マ

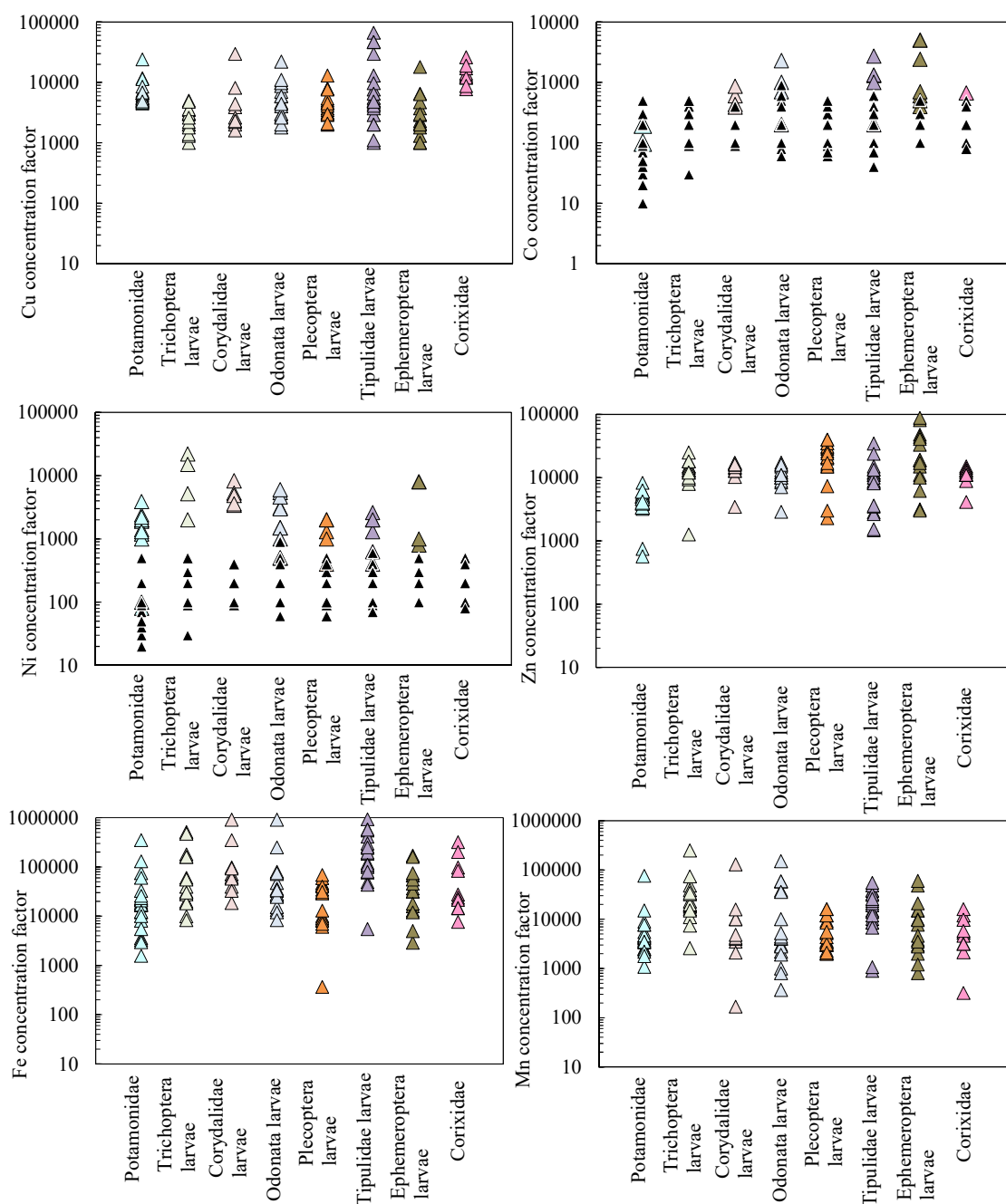


図 4-6 底生動物間の重金属の濃縮係数の比較

ンガンについて、Ephemeroptera は亜鉛について、最も高い耐性を持つことが確認できた。一方、コバルトについては、4.5 節では、Tipulidae の幼虫が底生動物のうちで最も高い濃度を示したが、濃縮係数では Ephemeroptera の幼虫が最も高い値を示した。Ephemeroptera の幼虫のコバルト濃度や濃縮係数に関する既往文献を発見できていないため、それとの比較はできないが、体内への濃縮性については、Tipulidae の幼虫よりも Ephemeroptera の幼虫の方が高い可能性がある。

## 4.8 底生動物の重金属濃度と地質条件の関係

底生動物の重金属濃度を、図 4-3 に示した地質条件（蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリア）別に分類し、比較する。なお、4.8 節の図中の黒塗りの菱形、丸、四角のマークは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の底生動物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

### 4.8.1 銅濃度

図 4-7 に地質条件別に分類した各種底生動物の銅濃度を示す。Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアにおける銅濃度は、それぞれ、114~241mg/kg-dry, 590mg/kg-dry, 70~440mg/kg-dry, 50~1,400mg/kg-dry, 23~180mg/kg-dry, 520mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Potamonidae : 45~85mg/kg-dry, Corydalidae の幼虫 : 16~81mg/kg-dry, Odonata の幼虫 : 18~59mg/kg-dry, Tipulidae の幼虫 : 10~130mg/kg-dry, Ephemeropter の幼虫 : 10~65mg/kg-dry, Corixidae : 77~190mg/kg-dry）よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4,5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には銅が 100~100,000mg/kg の高い濃度で含まれる<sup>2,6)</sup>ことが知られている。そのため、Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアの銅濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方、Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫の銅鉱山エリアにおける銅濃度は、それぞれ、30~50mg/kg-dry, 35~54mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Trichoptera の幼虫 : 10~48mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 20~130mg/kg-dry）より高くなかった。そのため、廃銅鉱山による影響は顕著にみられなかった。

### 4.8.2 コバルト濃度

図 4-8 に地質条件別に分類した各種底生動物のコバルト濃度を示す。Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は、それぞれ、26mg/kg-dry, 1~82mg/kg-dry, 20mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Corydalidae の幼虫 : 0.9~6mg/kg-dry, Tipulidae の幼虫 : 0.4~10mg/kg-dry, Corixidae : 0.8~5mg/kg-dry）よりも高い。4.8.1 項でも述べたが、廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4,5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはコバルトが 35~2,500mg/kg の

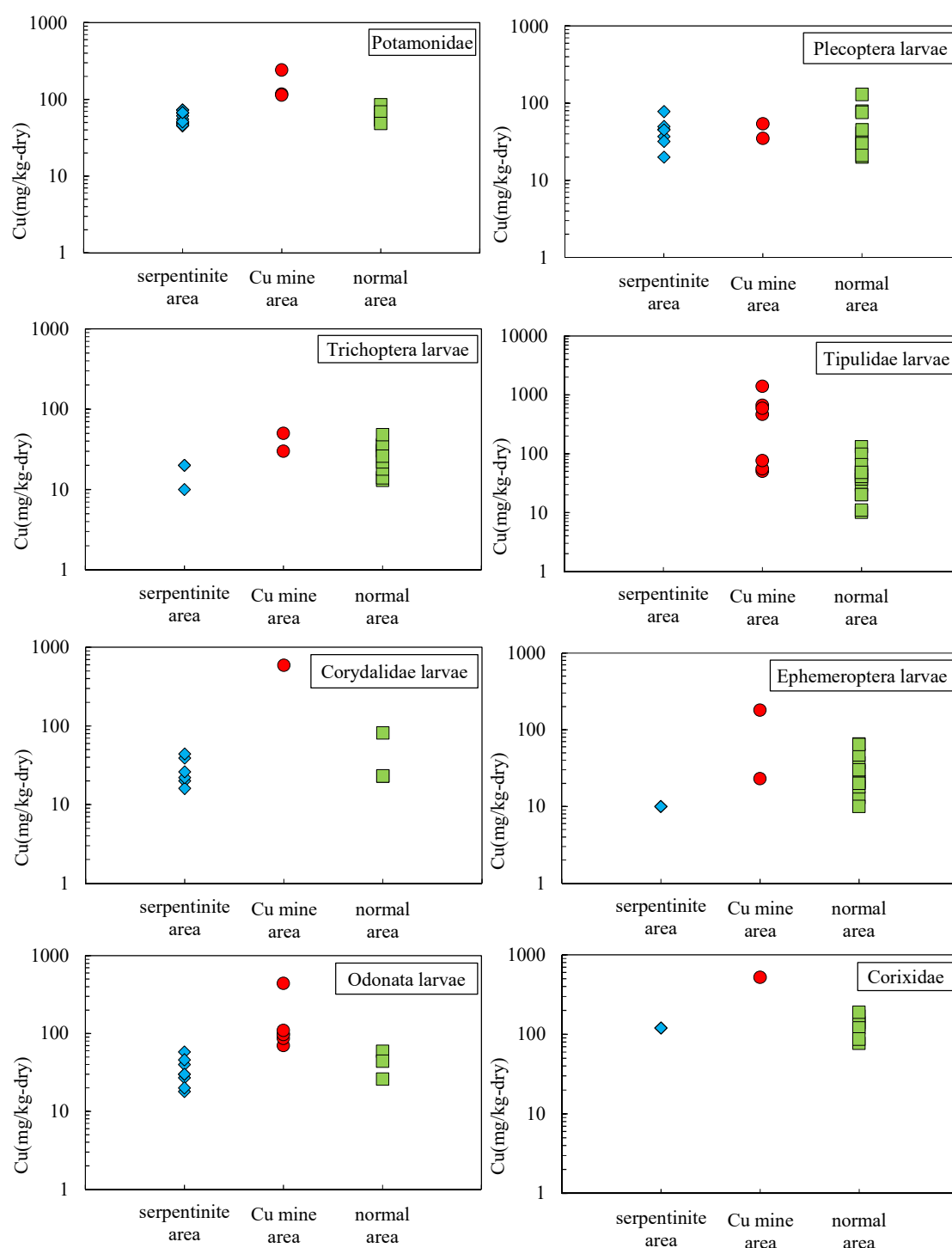


図 4-7 地質条件別の底生動物の銅濃度

高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup>ことが知られている。そのため、Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアのコバルト濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera

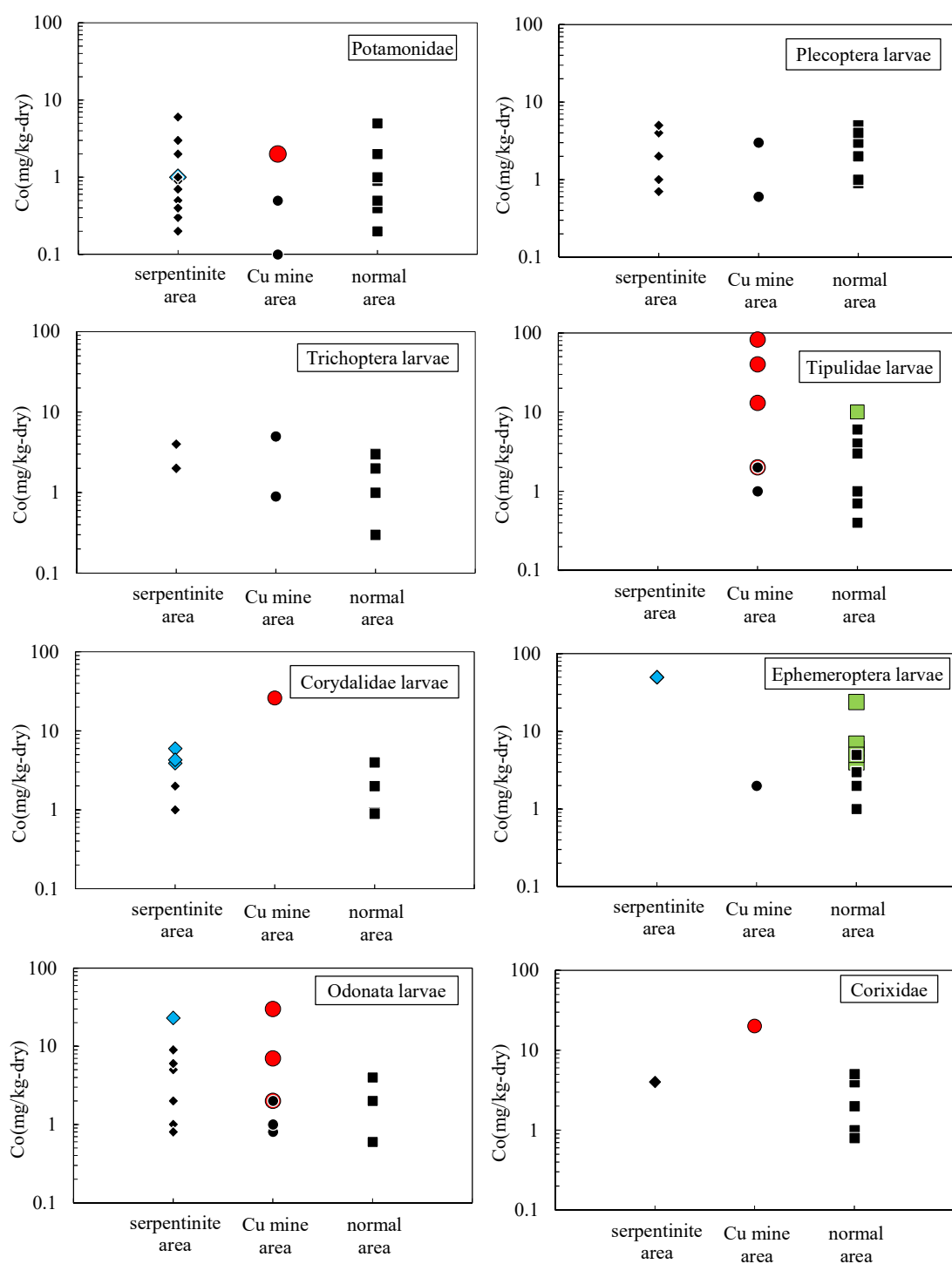


図 4-8 地質条件別の底生動物のコバルト濃度

の幼虫の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は、それぞれ、0.1～2mg/kg-dry, 0.9～5mg/kg-dry, 0.8～30mg/kg-dry, 0.6～3mg/kg-dry, 2mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度 (Potamonidae : 0.2～6mg/kg-dry, Trichoptera の幼虫 : 0.3～4mg/kg-dry, Odonata の幼虫 : 0.6～23mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 0.7～5mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫 : 1～50mg/kg-dry) より低いと同程度であった。そのため、廃銅鉱山による影響

は顕著にみられなかった。

### 4.8.3 ニッケル濃度

図 4-9 に地質条件別に分類した各種底生動物のニッケル濃度を示す。Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera

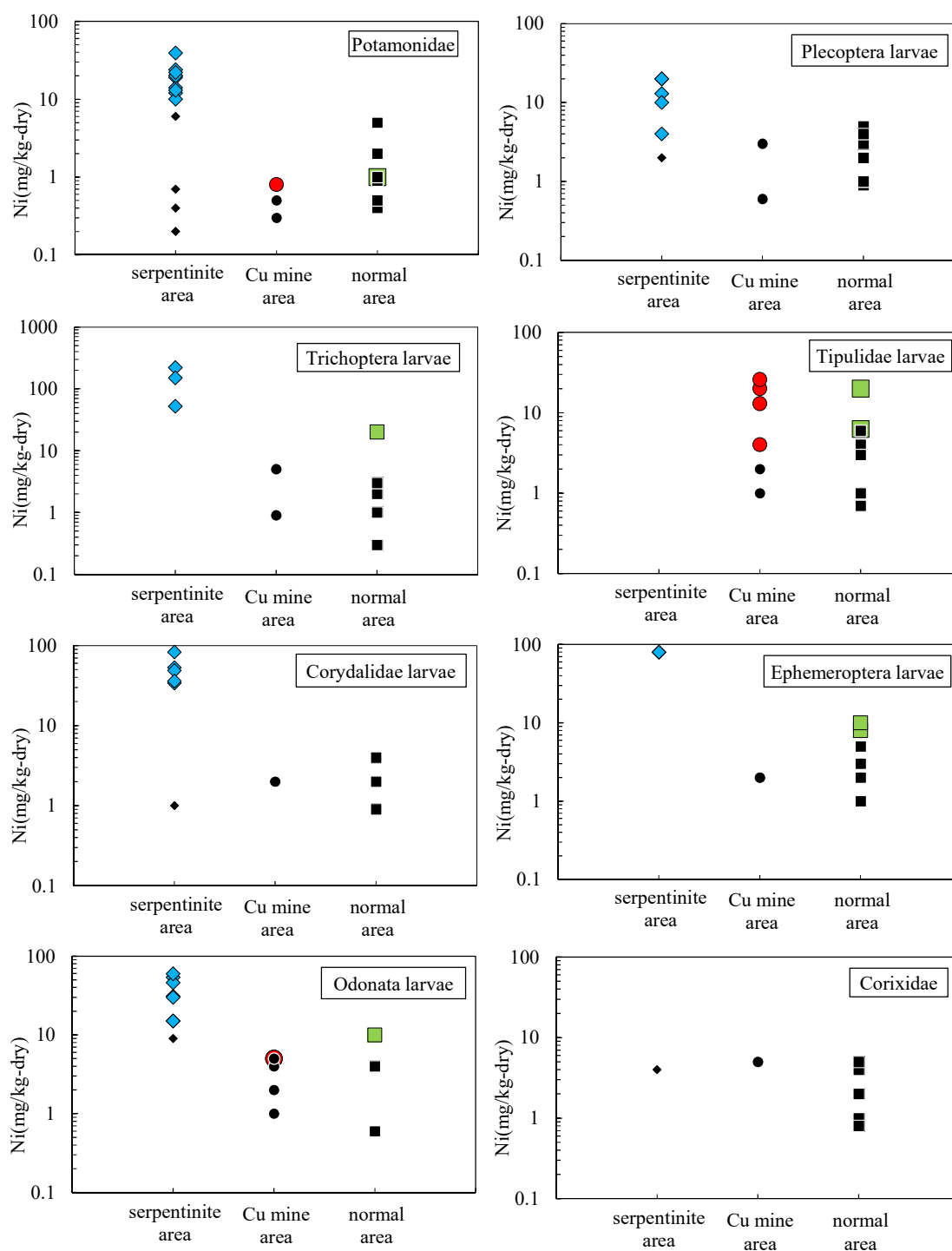


図 4-9 地質条件別の底生動物のニッケル濃度



の幼虫の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は、それぞれ、0.2~39mg/kg-dry, 52~220mg/kg-dry, 1~83mg/kg-dry, 9~54mg/kg-dry, 2~20mg/kg-dry, 80mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Potamonidae : 0.3~5mg/kg-dry, Trichoptera の幼虫 : 0.3~20mg/kg-dry, Corydalidae の幼虫 : 0.9~4mg/kg-dry, Odonata の幼虫 : 0.6~10mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 0.6~5mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫 : 1~10mg/kg-dry）よりも高い。蛇紋岩中には、多量のマグネシウムやニッケル等が含まれ<sup>3-6)</sup>、ニッケルにおいては、表 3-2 より、1,100~2,900mg/kg の高い濃度で含まれる<sup>3-6)</sup> ことが知られている。そのため、Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の蛇紋岩エリアのニッケル濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、蛇紋岩による影響であると考えられる。

一方、Corixidae の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は、4mg/kg-dry で、他のエリアにおける濃度（0.8~5mg/kg-dry）と同程度であった。そのため、蛇紋岩による影響は顕著にみられなかった。また、Tipulidae の幼虫は蛇紋岩エリアにて採取できなかったため、蛇紋岩の影響について考察できなかった。

#### 4.8.4 亜鉛濃度

図 4-10 に地質条件別に分類した各種底生動物の亜鉛濃度を示す。Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は、それぞれ、76~250mg/kg-dry, 310mg/kg-dry, 88~260mg/kg-dry, 88.2~420mg/kg-dry, 370mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Trichoptera の幼虫 : 79.4~180mg/kg-dry, Corydalidae の幼虫 : 103~170mg/kg-dry, Odonata の幼虫 : 70.7~173mg/kg-dry, Tipulidae の幼虫 : 81~180mg/kg-dry, Corixidae : 89~150mg/kg-dry）よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には亜鉛が 100~25,000mg/kg の高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup> ことが知られている。そのため、Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアの亜鉛濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方、Potamonidae, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は、それぞれ、34.3~82.9mg/kg-dry, 137~440mg/kg-dry, 190~810mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Potamonidae : 32~67mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 150~400mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫 : 62~880mg/kg-dry）と同程度であった。そのため、廃銅鉱山による影響は顕著にみられなかった。

#### 4.8.5 鉄濃度

図 4-11 に地質条件別に分類した各種底生動物の鉄濃度を示す。Corydalidae の幼虫,

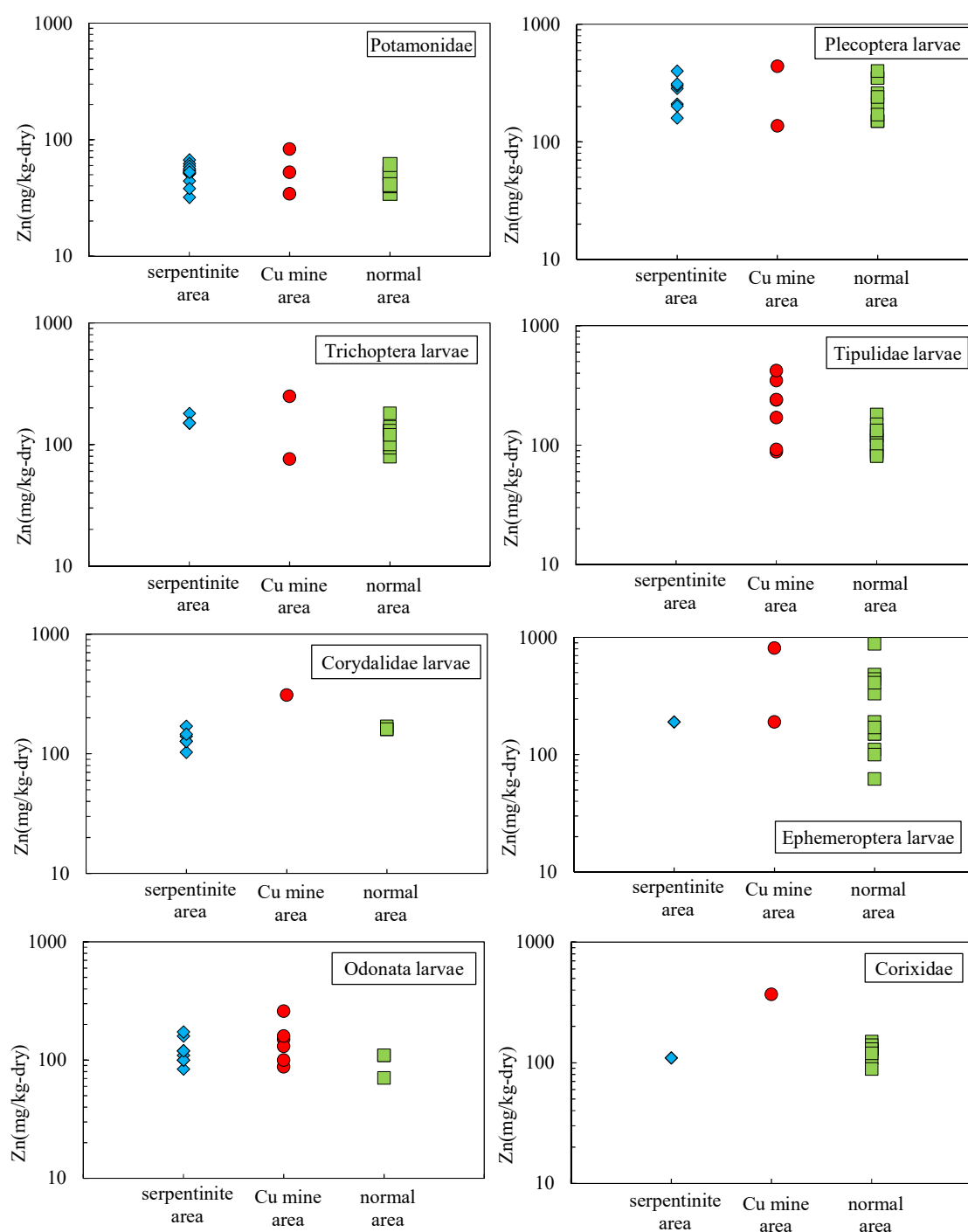


図 4-10 地質条件別の底生動物の亜鉛濃度

Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は, それぞれ, 9,100mg/kg-dry, 280~9,100mg/kg-dry, 1,300~9,300mg/kg-dry, 3,200mg/kg-dry で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃度 (Corydalidae の幼虫: 326~3,500mg/kg-dry, Odonata の幼虫: 250~2,500mg/kg-dry, Tipulidae の幼虫: 110~5,700mg/kg-dry, Corixidae: 460~2,000mg/kg-dry) よりも高い. 廃銅鉱山では, 多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され, さらに, pH が低く, 金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する. また, 黄鉄鉱

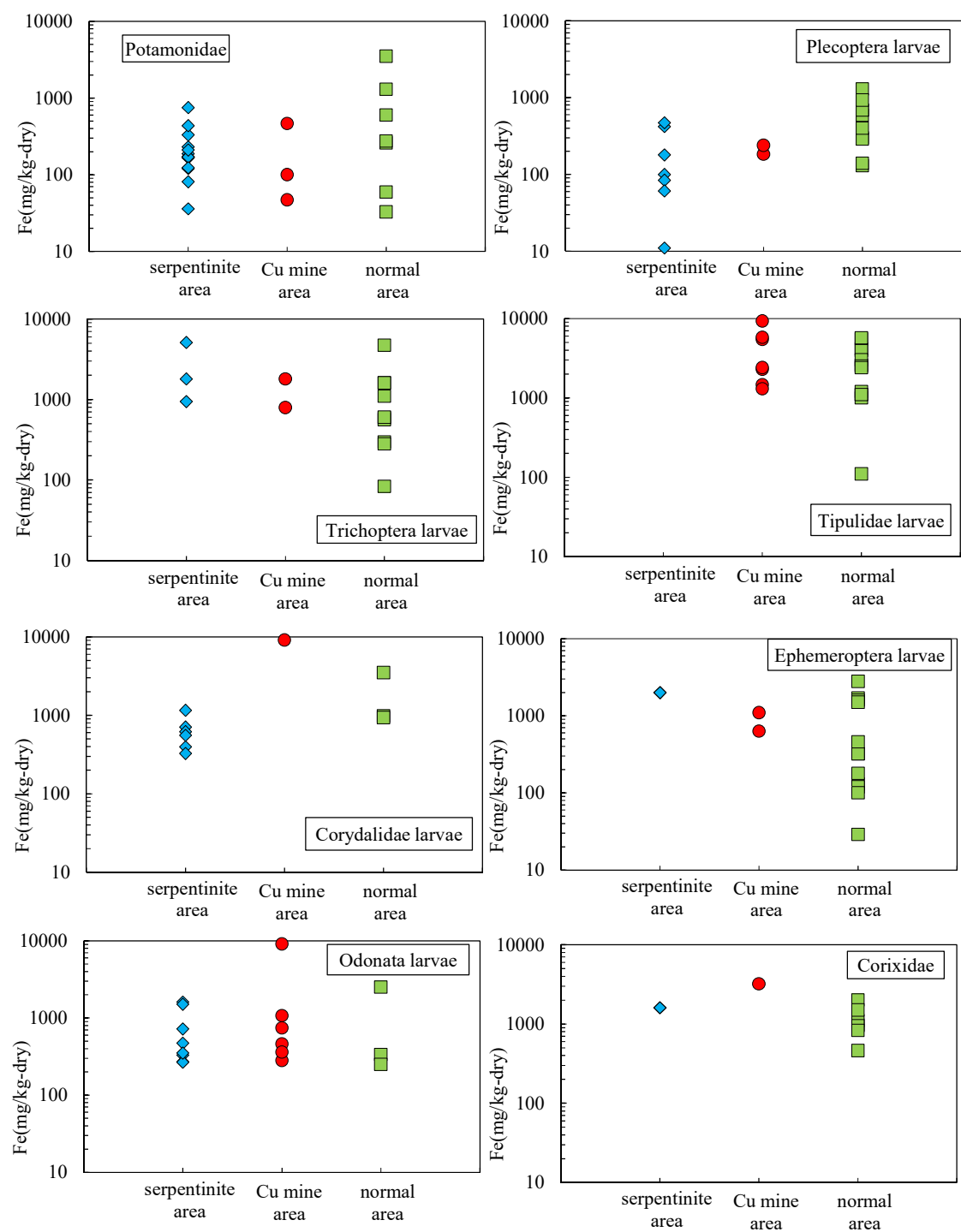


図 4-11 地質条件別の底生動物の鉄濃度

には 41.72% (417,200mg/kg) の鉄が含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があるため高い濃度であり、さらに、表 3-2 に示す蛇紋岩の鉄濃度 (39,000~66,000ppm (=mg/kg)) よりも高い。そのため、Corydalidae の幼虫、Odonata の幼虫、Tipulidae の幼虫、Corixidae の銅鉾山エリアの鉄濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方、Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は、それぞれ、46.9～465mg/kg-dry, 790～1,800mg/kg-dry, 183～240mg/kg-dry, 630～1,100mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Potamonidae : 327 ～3,500mg/kg-dry, Trichoptera の幼虫 : 83～5,100mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 11～1,300mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫 : 29～2,800mg/kg-dry）より高くなかった。そのため、それらの底生動物の鉄濃度には、廃銅鉱山による影響は顕著にみられなかった。

#### 4.8.6 マンガン濃度

図 4-12 に地質条件別に分類した各種底生動物のマンガン濃度を示す。Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の一般エリアにおけるマンガン濃度は、それぞれ、18～760mg/kg-dry, 100～1,300mg/kg-dry, 21～160mg/kg-dry, 8～960mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Potamonidae : 10.8～54.8mg/kg-dry, Corydalidae の幼虫 : 21～100mg/kg-dry, Plecoptera の幼虫 : 20～52mg/kg-dry, Ephemeroptera の幼虫 : 38～210mg/kg-dry）よりも高い。Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫の銅鉱山エリアにおけるマンガン濃度は、それぞれ、110～2,500mg/kg-dry, 41～1,500mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Trichoptera の幼虫 : 26～740mg/kg-dry, Odonata の幼虫 : 8～360mg/kg-dry）よりも高い。Tipulidae の幼虫, Corixidae の一般エリアにおけるマンガン濃度は、それぞれ、67～550mg/kg-dry, 46～210mg/kg-dry で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃度（Tipulidae の幼虫 : 101～610mg/kg-dry, Corixidae : 120～220mg/kg-dry）と同程度であった。

表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはマンガンが 10～450mg/kg<sup>2-6)</sup>、蛇紋岩にはマンガンが 500～1,000 mg/kg<sup>3-6)</sup> 含まれることが知られており、この結果から、蛇紋岩の方が黄鉄鉱よりもマンガンの含有量が多い。しかし、すべての底生動物において、蛇紋岩エリアのマンガン濃度は、他のエリアの濃度より高くなかった。既往研究において、Ephemeroptera の幼虫のマンガン濃度を鉱山による汚染の有無について比較した結果、明確な差異が認められなかったとの報告がある<sup>1-15)</sup>。以上の結果から、Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないと考えられる。なお、Tipulidae の幼虫については、蛇紋岩エリアにおいて採取できなかったことから、蛇紋岩との関係性については不明である。

#### 4.9 底生動物の重金属の濃縮係数と地質条件の関係

4.7 節で算出した底生動物の重金属の濃縮係数を、図 4-3 に示した地質条件（蛇紋岩エリア, 銅鉱山エリア, 一般エリア）別に分類し、比較する。なお、黒塗りの菱形, 丸, 四角のマークは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示し、

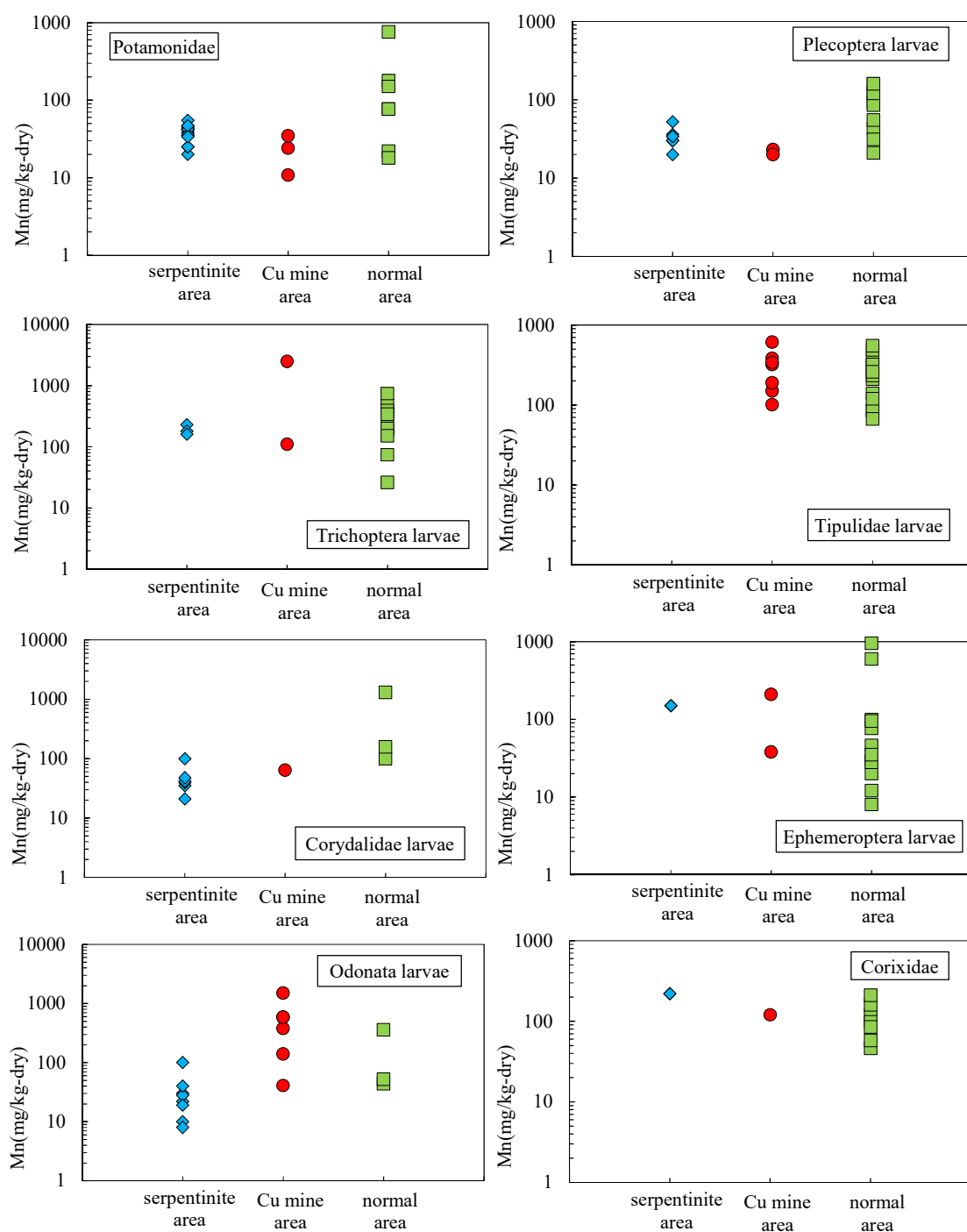


図 4-12 地質条件別の底生動物のマンガン濃度

その場合の底生動物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

#### 4.9.1 銅の濃縮係数

図 4-13 に地質条件別に分類した各種底生動物の銅の濃縮係数を示す。Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae

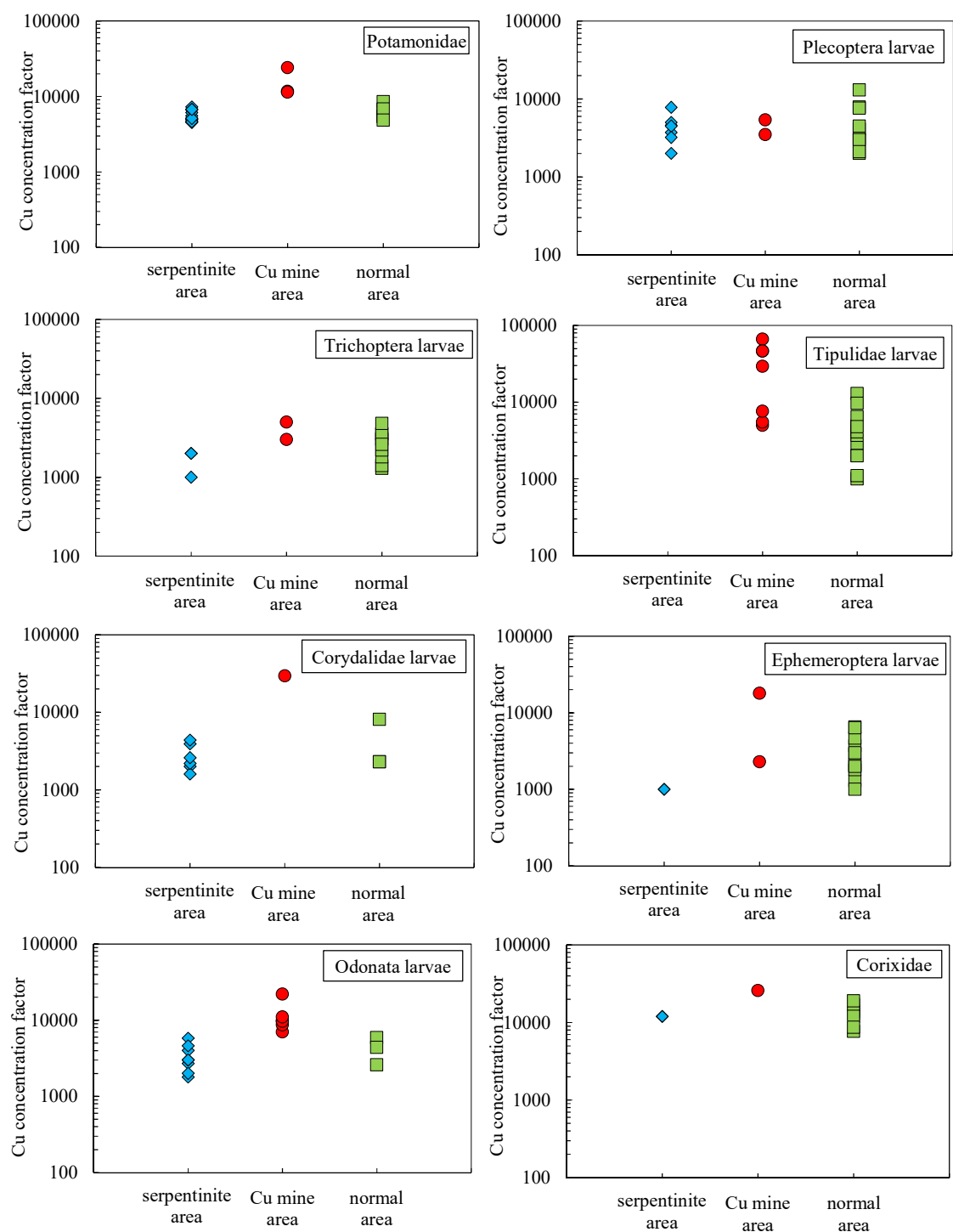


図 4-13 地質条件別の底生動物の銅の濃縮係数

の銅鉱山エリアにおける銅の濃縮係数は、それぞれ、11,000～24,000、30,000、7,000～22,000、5,000～66,000、2,300～18,000、26,000 で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Potamonidae：4,500～8,500、Corydalidae の幼虫：1,600～8,100、Odonata の幼虫：1,800～5,900、Tipulidae の幼虫：1,000～13,000、Ephemeroptera の幼虫：1,000～6,500、Corixidae：7,700～19,000）よりも高い。一方、Trichoptera の幼虫、Plecoptera の

幼虫の銅鉾山エリアにおける銅の濃縮係数は、それぞれ、3,000～5,000, 3,500～5,400 で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Trichoptera の幼虫：1,000～4,800, Plecoptera の幼虫：2,000～13,000）より高くなかった。

4.8.1 項より、Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の銅鉾山エリアにおける銅濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。また、Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫の銅鉾山エリアにおける銅濃度は、他のエリアにおける濃度より高くなかった。そのため、これらの底生動物における銅の濃縮係数と地質条件の関係は、銅濃度と同じ結果を示した。また、銅の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて、Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の銅の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため、Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae は銅に対する耐性をもつ底生動物であると考えられる。

#### 4.9.2 コバルトの濃縮係数

図 4-14 に地質条件別に分類した各種底生動物のコバルトの濃縮係数を示す。Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉾山エリアにおけるコバルトの濃縮係数は、それぞれ、900, 100～2,700, 700 で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Corydalidae の幼虫：90～600, Tipulidae の幼虫：40～1,000, Corixidae：80～500）よりも高い。一方、Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉾山エリアにおけるコバルトの濃縮係数は、それぞれ、10～200, 90～500, 80～1,000, 60～300, 200 で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Potamonidae：20～500, Trichoptera の幼虫：30～400, Odonata の幼虫：60～2,300, Plecoptera の幼虫：70～500, Ephemeroptera の幼虫：100～5,000）より低い同程度であった。

4.8.2 項より、Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉾山エリアにおけるコバルト濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。また、Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉾山エリアにおけるコバルト濃度は、他のエリアにおける濃度より低い同程度であった。そのため、これらの底生動物におけるコバルトの濃縮係数と地質条件の関係は、コバルト濃度と同じ結果を示した。また、コバルトの高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて、Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae のコバルトの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため、Corydalidae の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae はコバルトに対する耐性をもつ底生動物であると考えられる。

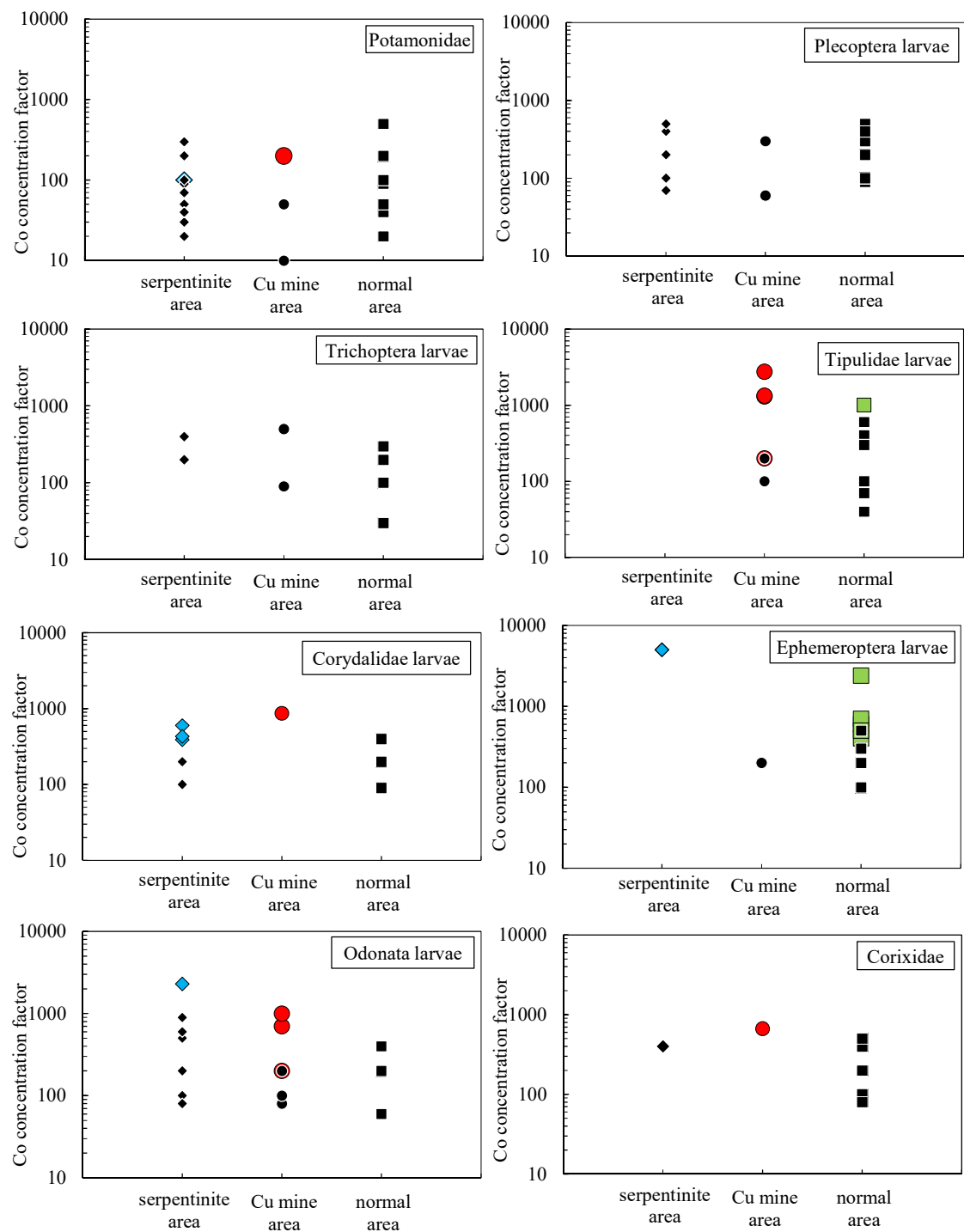


図 4-14 地質条件別の底生動物のコバルトの濃縮係数

#### 4.9.3 ニッケルの濃縮係数

図 4-15 に地質条件別に分類した各種底生動物のニッケルの濃縮係数を示す。Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の蛇紋岩エリアにおけるニッケルの濃縮係数は、それぞれ、20～3,900, 5,200～22,000, 100～8,300, 900～5,400, 200～2,000, 8,000 で、それらの底



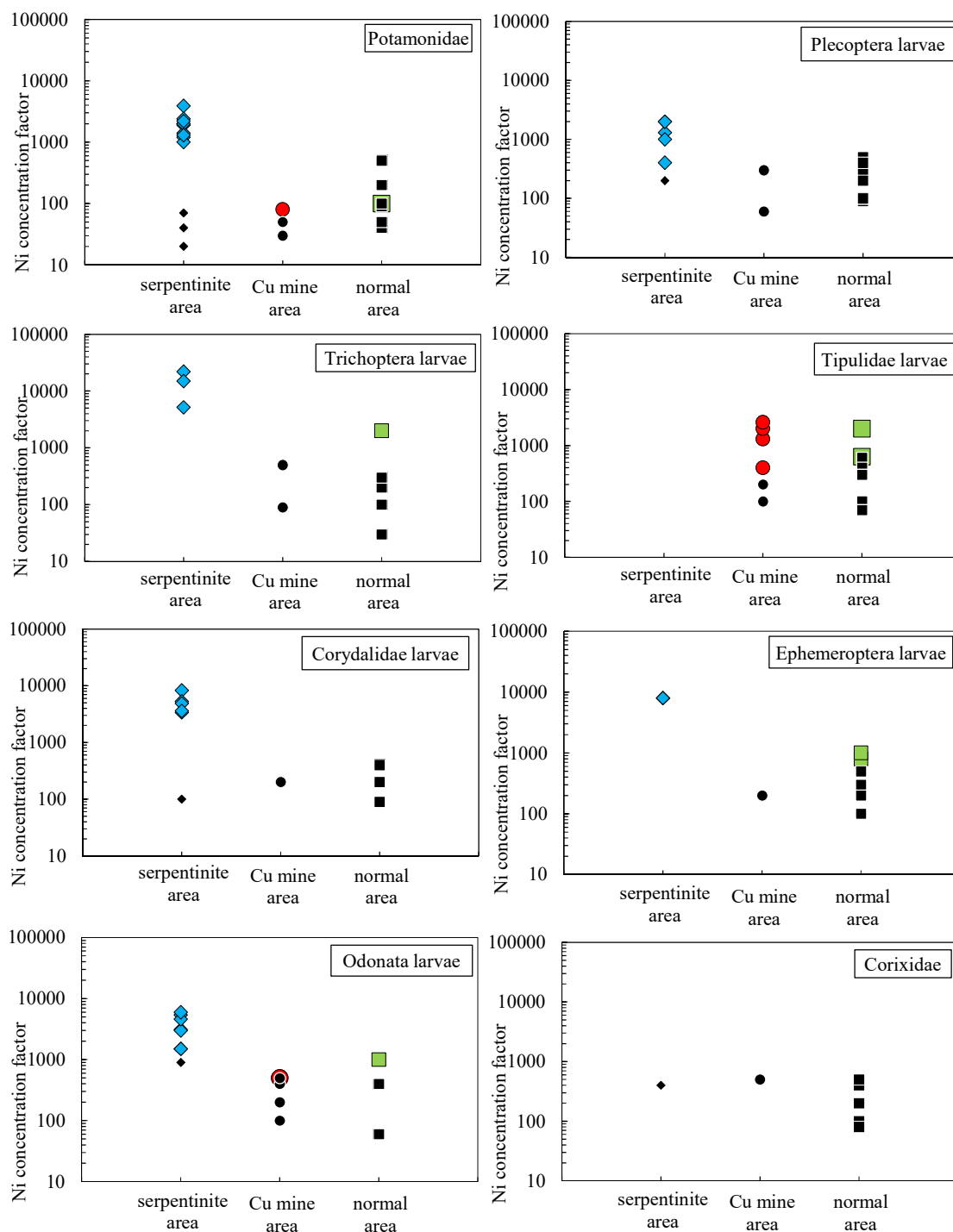


図 4-15 地質条件別の底生動物のニッケルの濃縮係数

生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Potamonidae：30～500，Trichoptera の幼虫：30～2,000，Corydalidae の幼虫：90～400，Odonata の幼虫：60～1,000，Plecoptera の幼虫：60～500，Ephemeroptera の幼虫：100～1,000）よりも高い。一方，Corixidae の蛇紋岩エリアにおけるニッケルの濃縮係数は，400 で，他のエリアにおける Corixidae の濃縮係数（80～500）と同程度であった。Tipulidae の幼虫は蛇紋岩エリアにて採取できなかった

た.

4. 8. 3 項より, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. また, Corixidae の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は, 他のエリアにおける濃度と同程度であった. そのため, これらの底生動物におけるニッケルの濃縮係数と地質条件の関係は, ニッケル濃度と同じ結果を示した. また, ニッケルの高濃度の供給源をもつ蛇紋岩による影響がある蛇紋岩エリアにおいて, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫のニッケルの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, これらの底生動物はニッケルに対する耐性をもつ底生動物であると考えられる.

#### 4. 9. 4 亜鉛の濃縮係数

図 4-16 に地質条件別に分類した各種底生動物の亜鉛の濃縮係数を示す. Trichoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫の銅鉍山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は, それぞれ, 1,300~25,000, 1,500~35,000 で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数 (Trichoptera の幼虫: 7,900~18,000, Tipulidae の幼虫: 3,600~15,000) よりも高い. 一方, Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の銅鉍山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は, それぞれ, 600~8,300, 3,400, 2,900~16,000, 2,300~7,300, 3,200~81,000, 4,100 で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数 (Potamonidae : 3,200~6,200, Corydalidae の幼虫 : 10,000~17,000, Odonata の幼虫 : 7,100~17,000, Plecoptera の幼虫 : 3,000~40,000, Ephemeroptera の幼虫 : 3,000~88,000, Corixidae : 8,900~15,000) より低いか同程度であった.

4. 8. 4 項より, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉍山エリアにおける亜鉛濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. また, Potamonidae, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉍山エリアにおける亜鉛濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高くなかった. そのため, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と同じ結果を示したが, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Corixidae における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と異なる結果を示した.

このことから, 亜鉛の高濃度の供給源をもつ廃銅鉍山からの排水や土粒子による影響がある銅鉍山エリアにおいて, Trichoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫の亜鉛の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, Trichoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫は亜鉛に対する耐性をもつ底生動物であると考えられる. Corydalidae の幼虫, Corixidae については, 4. 8. 4 項の亜鉛濃度と地質条件の関係の考察より, 廃銅鉍山の影響を反映する底生動物であることがわかったが, 銅鉍山エリアにおける亜鉛の濃縮係数が他のエリアよりも低いため,

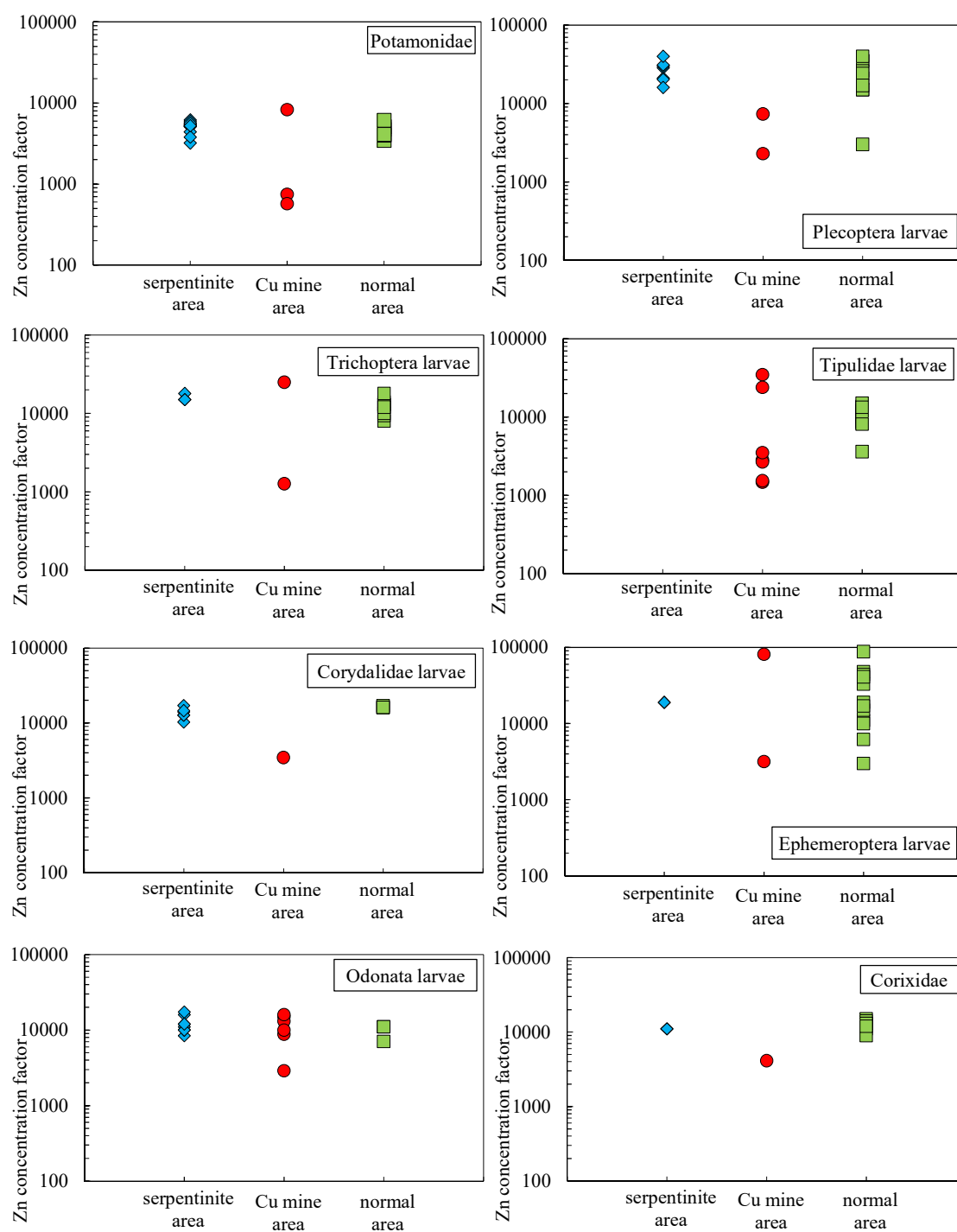


図 4-16 地質条件別の底生動物の亜鉛の濃縮係数

亜鉛に対する耐性は高くないと考えられる。Odonata の幼虫については、4.8.4 項より、廃銅鉱山の影響を反映する底生動物であることがわかったが、銅鉱山エリアにおける亜鉛の濃縮係数が他のエリアと同程度であったため、Odonata の幼虫の亜鉛の濃縮係数の上限が 17,000 程度なのではないかと考えられる。

#### 4.9.5 鉄の濃縮係数

図 4-17 に地質条件別に分類した各種底生動物の鉄の濃縮係数を示す。Corydalidae の幼虫、Odonata の幼虫、Tipulidae の幼虫、Corixidae の銅鉦山エリアにおける鉄の濃縮係数は、それぞれ、910,000、12,000~910,000、43,000~930,000、320,000 で、それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数（Corydalidae の幼虫：19,000~350,000、Odonata

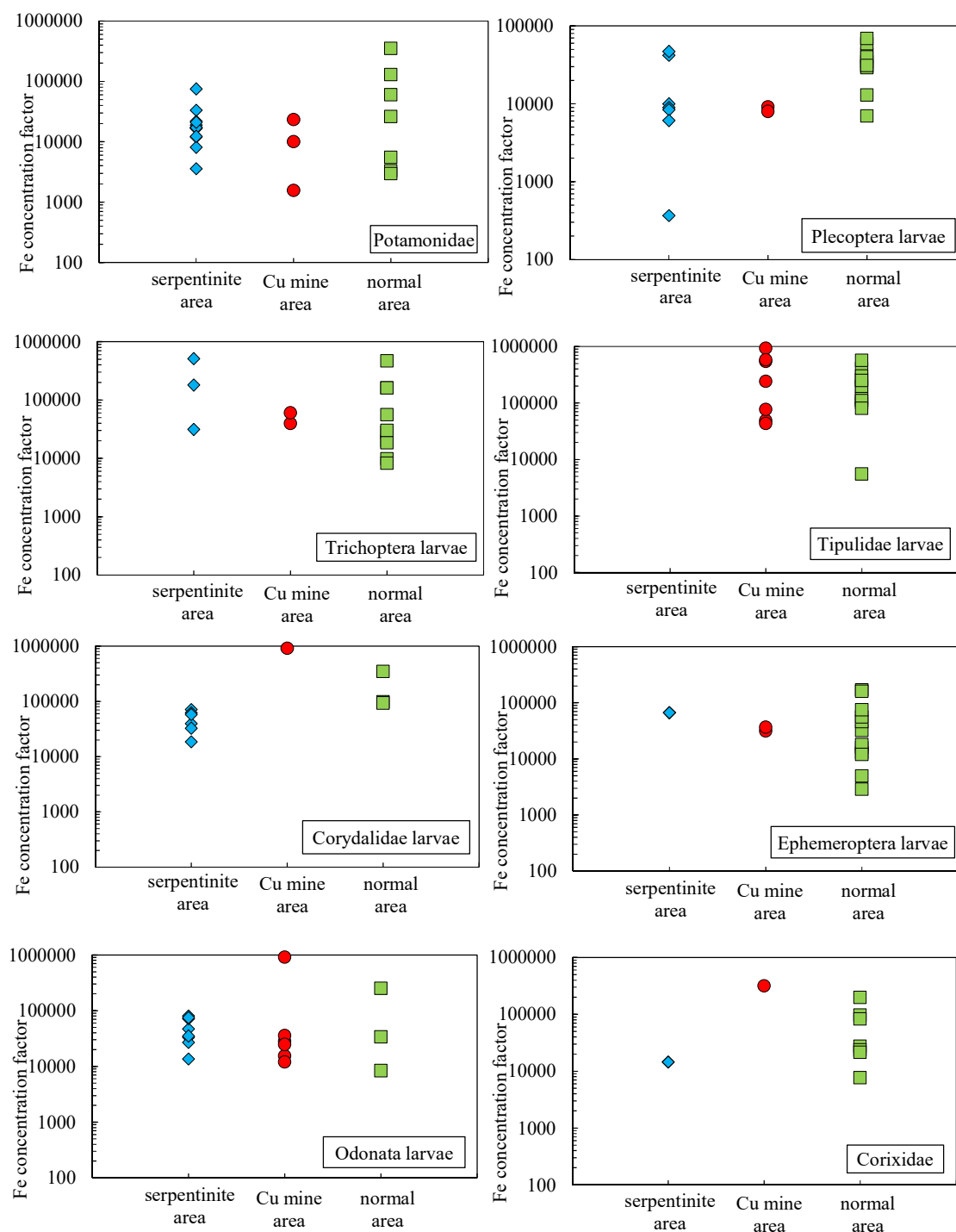


図 4-17 地質条件別の底生動物の鉄の濃縮係数

の幼虫：8,300～250,000, Tipulidae の幼虫：5,500～570,000, Corixidae：7,700～200,000) よりも高い。一方, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数は, それぞれ, 1,600～23,000, 40,000～60,000, 8,000～9,200, 32,000～37,000 で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数 (Potamonidae：3,000～350,000, Trichoptera の幼虫：8,300～510,000, Plecoptera の幼虫：400～69,000, Ephemeroptera の幼虫：2,900～170,000) より高くなかった。

4.8.5 項より, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった。また, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は, 他のエリアにおける濃度より高くなかった。そのため, これらの底生動物における鉄の濃縮係数と地質条件の関係は, 鉄濃度と同じ結果を示した。また, 鉄の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae の鉄の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Tipulidae の幼虫, Corixidae は鉄に対する耐性をもつ底生動物であると考えられる。

#### 4.9.6 マンガンの濃縮係数

図 4-18 に地質条件別に分類した各種底生動物のマンガンの濃縮係数を示す。Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Plecoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae の一般エリアにおけるマンガンの濃縮係数は, それぞれ, 1,800～76,000, 10,000～130,000, 2,100～16,000, 6,700～55,000, 800～60,000, 2,100～16,000 で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数 (Potamonidae：1,100～5,500, Corydalidae の幼虫：200～10,000, Plecoptera の幼虫：2,000～5,200, Tipulidae の幼虫：900～38,000, Ephemeroptera の幼虫：3,800～21,000, Corixidae：3,800～21,000) よりも高い。Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫の銅鉾山エリアにおけるマンガンの濃縮係数は, それぞれ, 11,000～250,000, 400～150,000 で, それらの底生動物の他のエリアにおける濃縮係数 (Trichoptera の幼虫：2,600～74,000, Odonata の幼虫：800～36,000) よりも高い。

4.8.6 項より, Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の一般エリアにおけるマンガンの濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった。Trichoptera の幼虫, Odonata の幼虫の銅鉾山エリアにおけるマンガンの濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった。Tipulidae の幼虫, Corixidae の一般エリアにおけるマンガンの濃度は, 他のエリアにおける濃度と同程度であった。そのため, Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガンの濃度と同じ結果を示したが, Tipulidae の幼虫, Corixidae におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガンの濃度と異なる結果を示した。

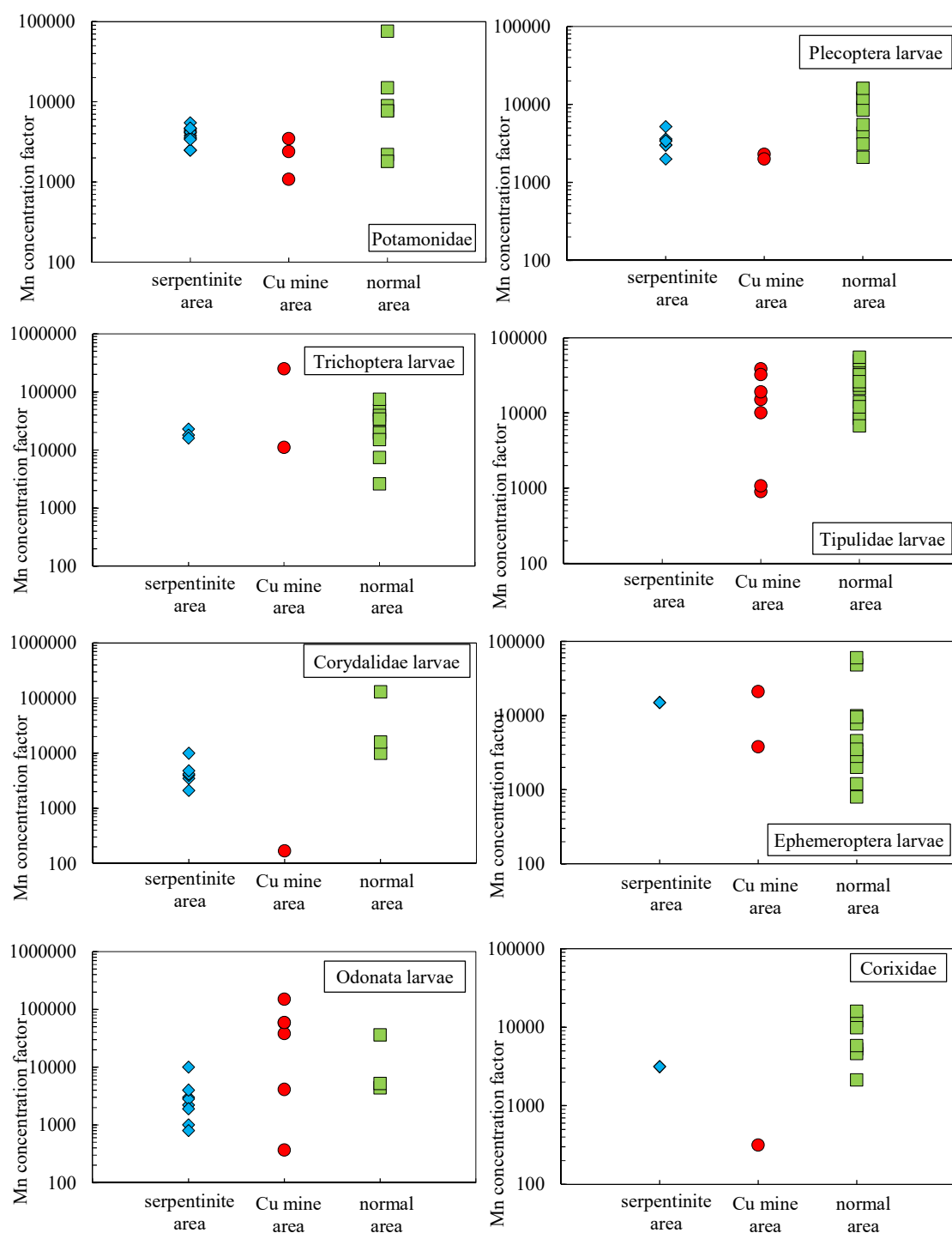


図 4-18 地質条件別の底生動物のマンガンの濃縮係数

4.8.6 項のマンガン濃度と地質条件の関係の考察より、Potamonidae、Trichoptera の幼虫、Corydalidae の幼虫、Odonata の幼虫、Plecoptera の幼虫、Tipulidae の幼虫、Ephemeroptera の幼虫、Corixidae のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないことがわかったが、本項においても、黄鉄鉱よりもマンガンの含有量が多い蛇紋岩を有する蛇紋岩エリアにおける濃縮係数は、すべての底生動物において、他のエリアより高くなかつ



た．そのため，マンガンの濃縮係数と地質条件から明瞭な関係性を見出せなかった．

#### 4.10 底生動物の個体重量と重金属濃度の関係

底生動物の成長に伴う重金属含有量の変化を把握するため，底生動物の個体重量と重金属濃度の関係について考察する．なお，地質的差異を考慮する観点から，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアのデータにおける関係性，一般エリアのデータにおける関係性に区分する．図 4-19～4-20 に銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの底生動物の個体重量と重金属濃度の関係，一般エリアの底生動物の個体重量と重金属濃度の関係を示す．同種の底生動物を複数匹用いて 1 つの分析試料としたサンプルの個体重量については，1 つの分析試料に用いた底生動物の乾燥重量を匹数で除して計算した．Corixidae は，個体重量が明らかなサンプルが少なかったため除外した．

銅濃度において，一般エリアにおける Potamonidae, Corydalidae の幼虫，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアにおける Corydalidae の幼虫は，個体重量が増加すると銅濃度が減少する傾向がみられ（一般エリアの Potamonidae：約  $-0.12 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，一般エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-1.5 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-1.5 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ），銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアにおける Potamonidae は，個体重量が増加すると銅濃度が増加する傾向（約  $0.29 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた．それら以外の底生動物については，個体重量と銅濃度の明瞭な関係はみられなかった．そのため，Corydalidae の幼虫は，一般エリアおよび銅鉍山と蛇紋岩エリアの両方において，個体重量が増加すると銅濃度が減少する傾向がみられた．また，個体重量 0.01～0.1g の範囲の銅濃度は，一般エリアは 10mg/kg-dry オーダーで，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアは 100mg/kg-dry オーダーであり，一般エリアに比べ銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの方が 1 桁高い濃度となっている．

既往研究において，個体重量が同程度でも，銅鉍山の影響を受ける流域の Corydalidae の幼虫の銅濃度は，銅鉍山の影響を受けない地域よりも 1 桁高くなることが報告されており<sup>1-17)</sup>，本研究においても同様の結果を示した．以上のことから，Corydalidae の幼虫について，同程度の個体重量における一般エリアと銅鉍山エリア，蛇紋岩エリアとの銅濃度の差は，地質条件の違いであると考えられる．また，Corydalidae の幼虫は，個体重量が同程度の場合，銅による影響を把握するのに有用な底生動物であると考えられる．

コバルト濃度において，一般エリアにおける Potamonidae, Corydalidae の幼虫，Odonata の幼虫，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアにおける Corydalidae の幼虫，Plecoptera の幼虫は，個体重量が増加するとコバルト濃度が減少する傾向（一般エリアの Potamonidae：約  $-0.90 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，一般エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-1.67 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，一般エリアの Odonata の幼虫：約  $-1.21 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-0.91 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの Plecoptera の幼虫：約  $-0.80 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた．それら以外の底生動物については，個

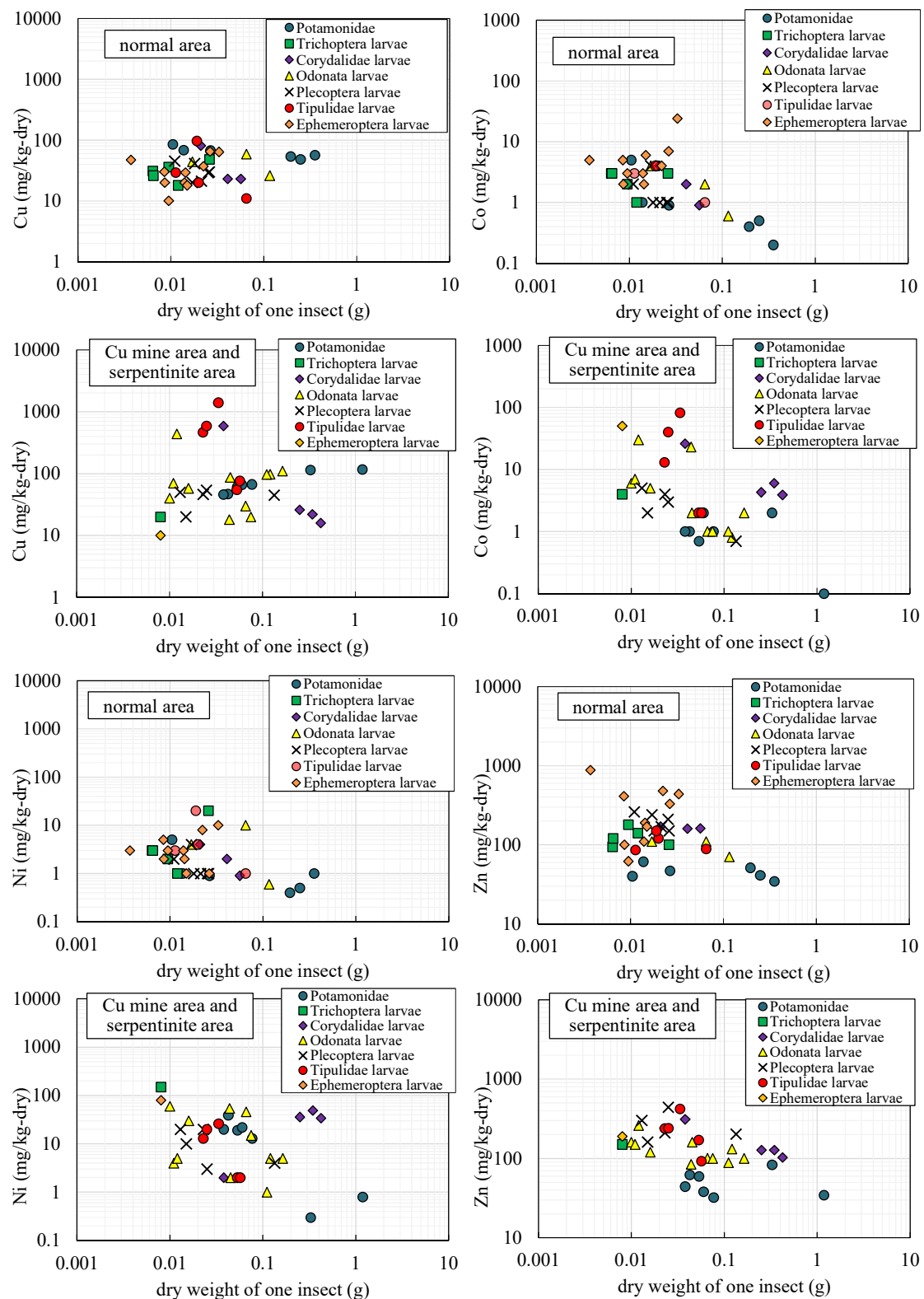


図 4-19 底生動物の個体重量と重金属濃度の関係  
(銅, コバルト, ニッケル, 亜鉛)

体重量とコバルト濃度の明瞭な関係はみられなかった. そのため, *Corydalidae* の幼虫

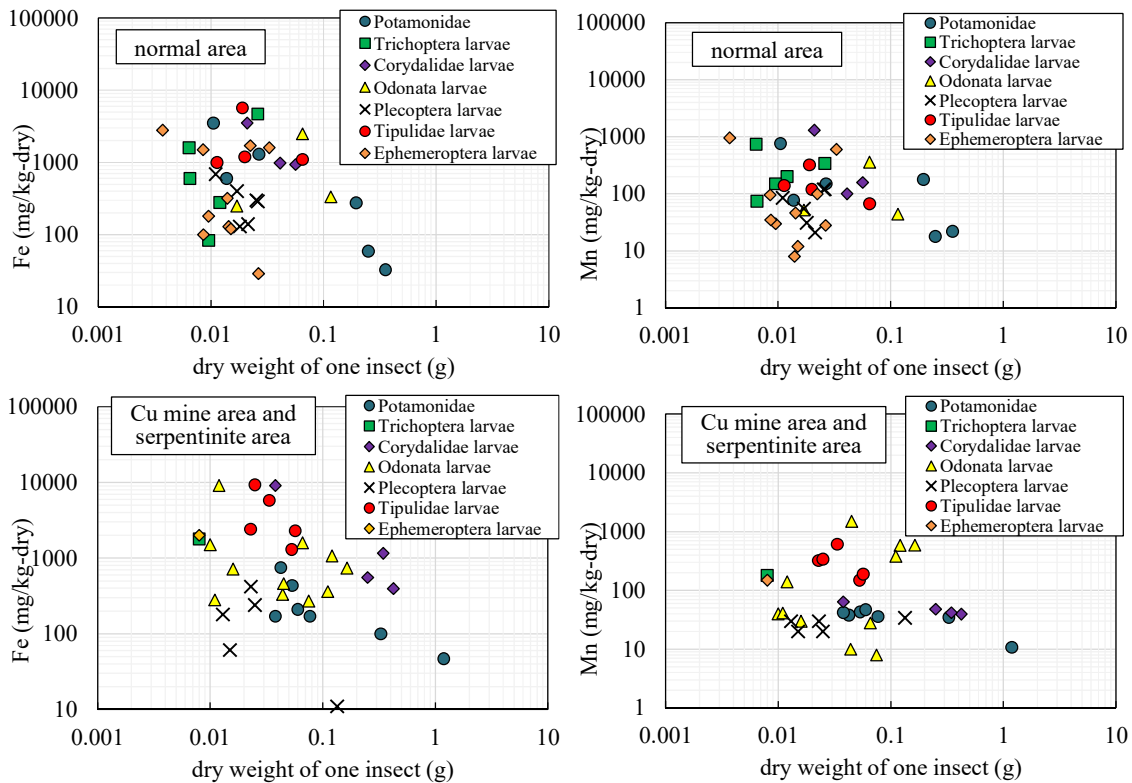


図 4-20 底生動物の個体重量と重金属濃度の関係  
(鉄, マンガン)

は、一般エリアおよび銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアの両方において、個体重量が増加するとコバルト濃度が減少する傾向がみられた。また、個体重量 0.01~0.1g の範囲のコバルト濃度は、一般エリアは 1mg/kg-dry オーダーで、銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアは 10mg/kg-dry オーダーであり、一般エリアに比べ銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアの方が 1 桁高い濃度となっている。

上述の銅濃度において、本研究および既往研究の結果より、廃銅鉱山の影響を受ける流域の *Corydalidae* の幼虫の銅濃度は、廃銅鉱山の影響を受けない地域よりも 1 桁高くなることが示されたが、*Corydalidae* の幼虫のコバルトについても同様の結果が示された。以上のことから、*Corydalidae* の幼虫について、同程度の個体重量における一般エリアと銅鉱山エリア、蛇紋岩エリアとのコバルト濃度の差は、地質条件の違いであると考えられ、また、*Corydalidae* の幼虫は、個体重量が同程度の場合、コバルトによる影響を把握するのに有用な底生動物であると考えられる。

ニッケル濃度において、一般エリアにおける *Corydalidae* の幼虫、銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアにおける *Potamonidae*, *Tipulidae* の幼虫は、個体重量が増加するとニッケル濃度が減少する傾向がみられ(一般エリアの *Corydalidae* の幼虫: 約-1.45  $\log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ , 銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアの *Potamonidae*: 約-0.63  $\log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ , 銅鉱山エリアと蛇紋岩エリアの *Tipulidae* の幼虫: 約-2.33  $\log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ), 銅鉱山エリアと蛇紋岩エ

リアにおける *Corydalidae* の幼虫は、個体重量が増加するとニッケル濃度が増加する傾向（約  $1.30 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた。それら以外の底生動物については、個体重量とニッケル濃度の明瞭な関係はみられなかった。以上の結果、一般エリアおよび銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの両方において、個体重量とニッケル濃度の関係が同様な傾向を示す底生動物はみられなかった。そのため、同程度の個体重量において、ニッケルの影響を把握するのに有用な底生動物は特定できなかった。

亜鉛濃度において、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアにおける *Corydalidae* の幼虫、*Odonata* の幼虫は、個体重量が増加すると亜鉛濃度が減少する傾向（銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの *Corydalidae* の幼虫：約  $-0.48 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの *Odonata* の幼虫：約  $-0.30 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた。それら以外の底生動物については、個体重量と亜鉛濃度の明瞭な関係はみられなかった。既往研究では、*Corydalidae* の幼虫の亜鉛濃度は、銅鉾山の影響を受ける地域と受けない地域の両方において、個体重量が減少すると亜鉛濃度も減少する傾向がみられることが報告されている<sup>1-17)</sup>が、本研究においては、廃銅鉾山と蛇紋岩の影響を受けない一般エリアにおいては、同様の結果を示さなかった。この原因としては、既往研究では本研究対象地を含む複数の地域で調査を行なっていることから、本研究と既往研究の調査地域の違いが影響している可能性がある。以上の結果、一般エリアおよび銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの両方において、個体重量と亜鉛濃度の関係が同様な傾向を示す底生動物はみられなかった。そのため、同程度の個体重量において、亜鉛の影響を把握するのに有用な底生動物は特定できなかった。

鉄濃度において、一般エリアにおける *Potamonidae*、*Corydalidae* の幼虫、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアにおける *Potamonidae*、*Corydalidae* の幼虫、*Tipulidae* の幼虫は、個体重量が増加すると鉄濃度が減少する傾向（一般エリアの *Potamonidae*：約  $-1.06 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，一般エリアの *Corydalidae* の幼虫：約  $-1.20 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの *Potamonidae*：約  $-0.64 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの *Corydalidae* の幼虫：約  $-1.20 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ，銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの *Tipulidae* の幼虫：約  $-1.00 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた。そのため、*Potamonidae*、*Corydalidae* の幼虫は、一般エリアおよび銅鉾山と蛇紋岩エリアの両方において、個体重量が増加すると鉄濃度が減少する傾向がみられた。一方、*Potamonidae*、*Corydalidae* の幼虫、*Tipulidae* の幼虫以外の底生動物については、個体重量と鉄濃度の明瞭な関係はみられなかった。

また、*Potamonidae* おいて、個体重量 0.01～0.1g の範囲の鉄濃度は、一般エリアはおよそ 1,000mg/kg-dry オーダーで、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアは 100mg/kg-dry オーダーであり、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアに比べ一般エリアの方が 1 オーダー高い濃度となっている。一方、*Corydalidae* の幼虫において、個体重量 0.01～0.1g の範囲の鉄濃度は、一般エリアおよび銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアともにおよそ 1,000mg/kg-dry オーダ

一であり、同程度の濃度であった。このことより、Potamonidae, Corydalidae の幼虫は同程度の個体重量において、鉄の影響を把握するのに有用な底生動物ではないことがわかった。以上の結果から、同程度の個体重量において、鉄の影響を把握するのに有用な底生動物は特定できなかった。

マンガン濃度において、一般エリアにおける Potamonidae, Corydalidae の幼虫、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアにおける Potamonidae, Corydalidae の幼虫は、個体重量が増加するとマンガン濃度が減少する傾向（一般エリアの Potamonidae：約  $-0.68 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ 、一般エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-2.78 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ 、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの Potamonidae：約  $-0.41 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ 、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの Corydalidae の幼虫：約  $-0.18 \log(\text{mg/kg})/\log(\text{g})$ ）がみられた。そのため、Potamonidae, Corydalidae の幼虫は、一般エリアおよび銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアの両方において、個体重量が増加するとマンガン濃度が減少する傾向がみられた。一方、Potamonidae, Corydalidae の幼虫以外の底生動物については、個体重量とマンガン濃度の明瞭な関係はみられなかった。

また、Potamonidae, Corydalidae の幼虫において、個体重量 0.01~0.1g の範囲のマンガン濃度は、一般エリアはおよそ 100mg/kg-dry オーダーで、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアは 10mg/kg-dry オーダーであり、銅鉾山エリアと蛇紋岩エリアに比べ一般エリアの方が 1 桁高い濃度であった。このことより、Potamonidae, Corydalidae の幼虫は同程度の個体重量において、マンガンの影響を把握するのに有用な底生動物ではないことがわかった。以上の結果から、同程度の個体重量において、マンガンの影響を把握するのに有用な底生動物は特定できなかった。

#### 4.11 まとめ

本章では、底生動物の重金属濃度と地質条件の関係性について議論を行なった。底生動物の銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、河川水の濃度よりも高かったため、底生動物の重金属濃度は河川流域の地質条件の影響を把握するために有用であると考えられた。

Potamonidae, Corydalidae の幼虫、Odonata の幼虫、Plecoptera の幼虫、Tipulidae の幼虫、Ephemeroptera の幼虫、Corixidae は、体内において、鉄濃度、マンガン濃度、亜鉛濃度、銅濃度が相対的に高く、ニッケル濃度、コバルト濃度は相対的に低かった。Trichoptera の幼虫は、体内において、鉄濃度、マンガン濃度、亜鉛濃度、ニッケル濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度は相対的に低かった。また、Potamonidae, Trichoptera の幼虫、Corydalidae の幼虫、Plecoptera の幼虫、Ephemeroptera の幼虫の体内における重金属含有量の相対的差異および重金属濃度自体の差異については、地質条件や調査地点の汚染状況の違いに依存すると考えられた。一方、Potamonidae の亜鉛濃度、Plecoptera の幼虫の鉄濃度、マンガン濃度は、蛇紋岩や銅鉾山といった調査地点の重金

属特性に影響が大きい地質条件の有無による差異がなかったため、Potamonidae の亜鉛蓄積能力は 80mg/kg-dry 程度、Plecoptera の幼虫の鉄蓄積能力およびマンガン蓄積能力は、それぞれ、1,300mg/kg-dry 程度、160mg/kg-dry 程度と推定された。Odonata の幼虫、Tipulidae の幼虫、Corixidae については、既往研究によるデータが発見できず、本研究による値との比較はできなかった。

Tipulidae の幼虫の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリア、一般エリアに比べ銅鉍山エリアにおいて高く、また、調査対象とした底生動物のうちで、高い濃度と広い濃度範囲、高い濃縮係数を示した。さらに、Tipulidae の幼虫は、高い出現頻度および銅鉍山エリアを含む複数の地質条件での出現を示した。そのため、Tipulidae の幼虫の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉍山の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられた。

Trichoptera の幼虫のニッケルの濃度、濃縮係数は、銅鉍山エリア、一般エリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高く、また、調査対象とした底生動物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示した。さらに、Trichoptera の幼虫は、出現頻度は低くなく、また、すべての地質条件で出現した。そのため、Trichoptera の幼虫のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を反映しているとともに、ニッケルの影響を示す指標として有用であると考えられた。

一方、マンガンの濃度、濃縮係数は、すべての底生動物において、キースラガーよりもマンガン含有量が多い蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアは、他のエリアより高くなかった。そのため、底生動物のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないと考えられた。

Corydalidae の幼虫の銅、コバルトの濃度は、同程度の個体重量で比較すると、銅鉍山エリアと蛇紋岩エリアの方が一般エリアよりも 1 桁高かったため、地質条件の違いを反映していると考えられた。そのため、Corydalidae の幼虫の銅、コバルトの濃度は、同程度の個体重量で比較する場合、銅、コバルトによる影響を示す指標として有用であると考えられた。



## 第5章 水生植物の重金属特性

### 5.1 はじめに

第3章において、河川水中の重金属濃度は低いことが多く、地質条件の影響が必ずしも反映されておらず、河川水の重金属濃度では地質条件の影響を把握するのに十分でないことがわかったため、第4章では、底生動物の重金属濃度や出現頻度等を調査し、その結果、各種重金属に対する地質条件の影響を示す指標として有用な底生動物について述べた。本章では、底生動物以外の水生生物として、水生植物について、研究対象地に存在する種類やそれらの重金属濃度を調査し、水生植物の重金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。

### 5.2 各種水生植物の出現頻度の比較

水生植物の重金属濃度を用いて地質条件との関係性を議論するにあたり、研究対象地において、どのような種類の水生植物が存在し、また、それらの種類ごとの存在割合を把握することは重要である。本研究では、のべ52地点において水生植物の採取を行っており、本節では、各種水生植物の出現地点数を比較する。図5-1に各種水生植物の出現地点数を示す。水生植物の出現頻度調査は、2014年2月～2015年9月の間で実施した。採取した水生植物は、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の5種類である。

52地点における水生植物の採取の結果、Phragmites は1地点、Pterophyta は35地点、Bryophyta は49地点、Reynoutria japonica は4地点、Coix lacryma-jobi は1地点で採取された。そのため、Pterophyta, Bryophyta は出現頻度が高く、Phragmites, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は出現頻度が低いことがわかった。

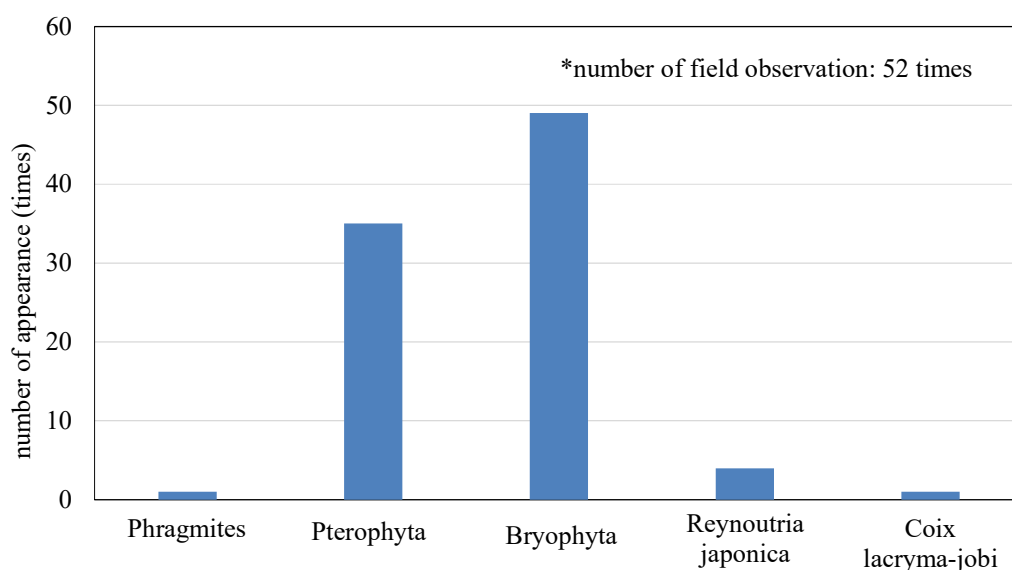


図5-1 各種水生植物の出現地点数

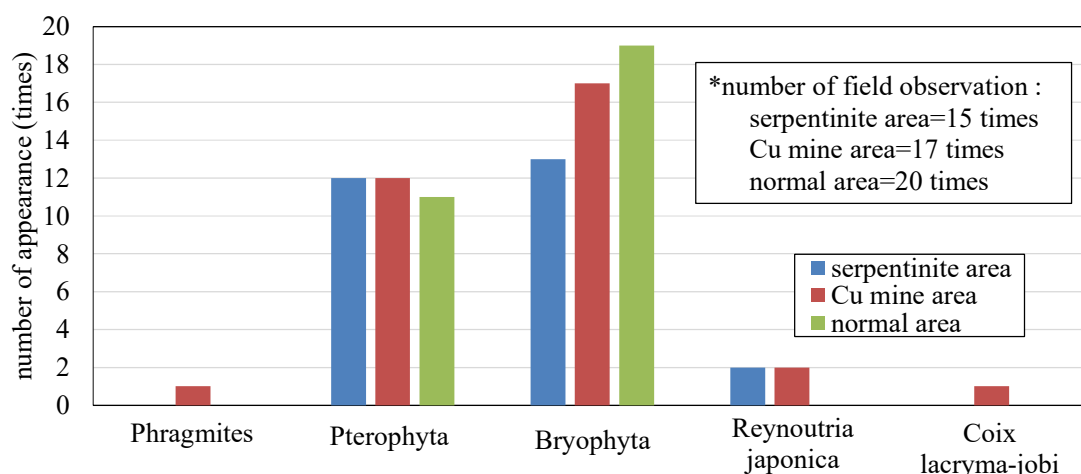


図 5-2 地質条件別の各種水生植物の出現地点数

### 5.3 各種水生植物の出現頻度と地質条件の関係

図 5-2 に、図 5-1 で示した各種水生植物の出現地点数を地質条件別に示す。地質条件の分類は、3.3 節、4.3 節と同様に、蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリアの 3 つに分類した。図 5-3 に、水生植物出現頻度調査地点の地質条件分類を示す。Phragmites の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉱山エリアで 1 地点、一般エリアで 0 地点であった。Pterophyta の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 12 地点、銅鉱山エリアで 12 地点、一般エリアで 11 地点であった。Bryophyta の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 13 地点、銅鉱山エリアで 17 地点、一般エリアで 19 地点であった。Reynoutria japonica の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 2 地点、銅鉱山エリアで 2 地点、一般エリアで 0 地点であった。Coix lacryma-jobi の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉱山エリアで 1 地点、一般エリアで 0 地点であった。以上の結果から、Pterophyta、Bryophyta は 3 つのエリアすべてで採取された。そのため、これらの水生植物は、様々な地質条件に対応して生息すると考えられる。また、地質条件毎で各水生植物の採取地点数を比較すると、すべてのエリアにおいて Bryophyta の採取地点数が最も多かった。

次に、図 5-2 に示した地質条件別の各種水生植物の出現地点数を、各地質条件における水生植物の採取地点数（蛇紋岩エリア：15 地点、銅鉱山エリア：17 地点、一般エリア：20 地点）で除した時の割合（以下、出現率と表す）を表 5-1 に示す。Pterophyta の

表 5-1 各種水生植物の地質条件別の出現率

	Phragmites	Pterophyta	Bryophyta	Reynoutria japonica	Coix lacryma-jobi
serpentinite area	0.0	80.0	86.7	13.3	0.0
Cu mine area	5.9	70.6	100.0	11.8	5.9
normal area	0.0	55.0	95.0	0.0	0.0

unit : %



蛇紋岩エリア, 銅鉦山エリア, 一般エリアにおける出現率は, それぞれ, 80.0%, 70.6%, 55.0%, *Bryophyta* においては, それぞれ, 86.7%, 100.0%, 95.0%であり, それらの水生植物はすべてのエリアにおいて高い出現率を示した. *Phragmites* の蛇紋岩エリア, 銅鉦山エリア, 一般エリアにおける出現率は, それぞれ, 0.0%, 5.9%, 0.0%, *Reynoutria japonica* においては, それぞれ, 13.3%, 11.8%, 0.0%, *Coix lacryma-jobi* においては, それぞれ, 0.0%, 5.9%, 0.0%で, それらの水生植物は, すべてのエリアにおいて出現率は低かった. また, *Bryophyta* の出現率はすべてのエリアにおいて最も高かった.

以上の結果から, *Pterophyta*, *Bryophyta* は採取地点数および出現率がともに高いことから, 生息範囲が広い水生植物であることがわかった. また, *Bryophyta* の出現率は, すべての地質条件で, 本研究対象の水生植物のうちで最も高く, 出現率も 85%以上と高い値を示したことから, 概ねどこにでも生息する水生植物であることがわかった. *Bryophyta*, *Pterophyta* の出現率が高い原因としては, *Bryophyta*, *Pterophyta* は生存や繁殖において水辺での生息が必要な植物であるが, *Phragmites*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi* は被子植物で, *Bryophyta* や *Pterophyta* よりも乾燥した土地で生息可能な植物であることから, それらの植物の特性の違いによる生息域の違いによるものと考えられる.

#### 5.4 各種水生植物の重金属濃度特性

図 5-4 に各種水生植物の重金属濃度を示す. *Phragmites*, *Pterophyta*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi* のデータは, 葉, 茎, 根のいずれかで, *Bryophyta* のデータは部位の分別はない. なお, 三角の白抜きマーカーは, 酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す. また, その場合の水生植物の重金属濃度は, 溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した.

各種水生植物の各種重金属濃度を相対的に比較すると, *Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Coix lacryma-jobi* において, 銅濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度, マンガン濃度が相対的に高く, コバルト濃度, ニッケル濃度は相対的に低かった.

表 5-2 に既往研究による水生植物の重金属濃度を示す. *Pterophyta* の重金属濃度は, 参考文献 5-2) では, 銅濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度, マンガン濃度が相対的に高く, ニッケル濃度, コバルト濃度は相対的に低かった. また, 参考文献 1-25) では, 銅濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度は同程度のレベルであったが, コバルト濃度, ニッケル濃度, マンガン濃度は文献値が得られなかった. 以上の結果から, *Pterophyta* の体内に含まれる重金属量の大小については, 既往研究によるものと同じ傾向を示した.

既往研究による *Phragmites* の重金属濃度は, 鉄濃度が相対的に高く, 銅濃度, 亜鉛濃度, マンガン濃度は相対的に低く, コバルト濃度, ニッケル濃度は文献値が得られなかった. 以上の結果から, *Phragmites* の体内に含まれる重金属量の大小については, 本研究と既往研究で異なる傾向を示した. 既往研究対象地は一般的な河川の河口部で, 本研

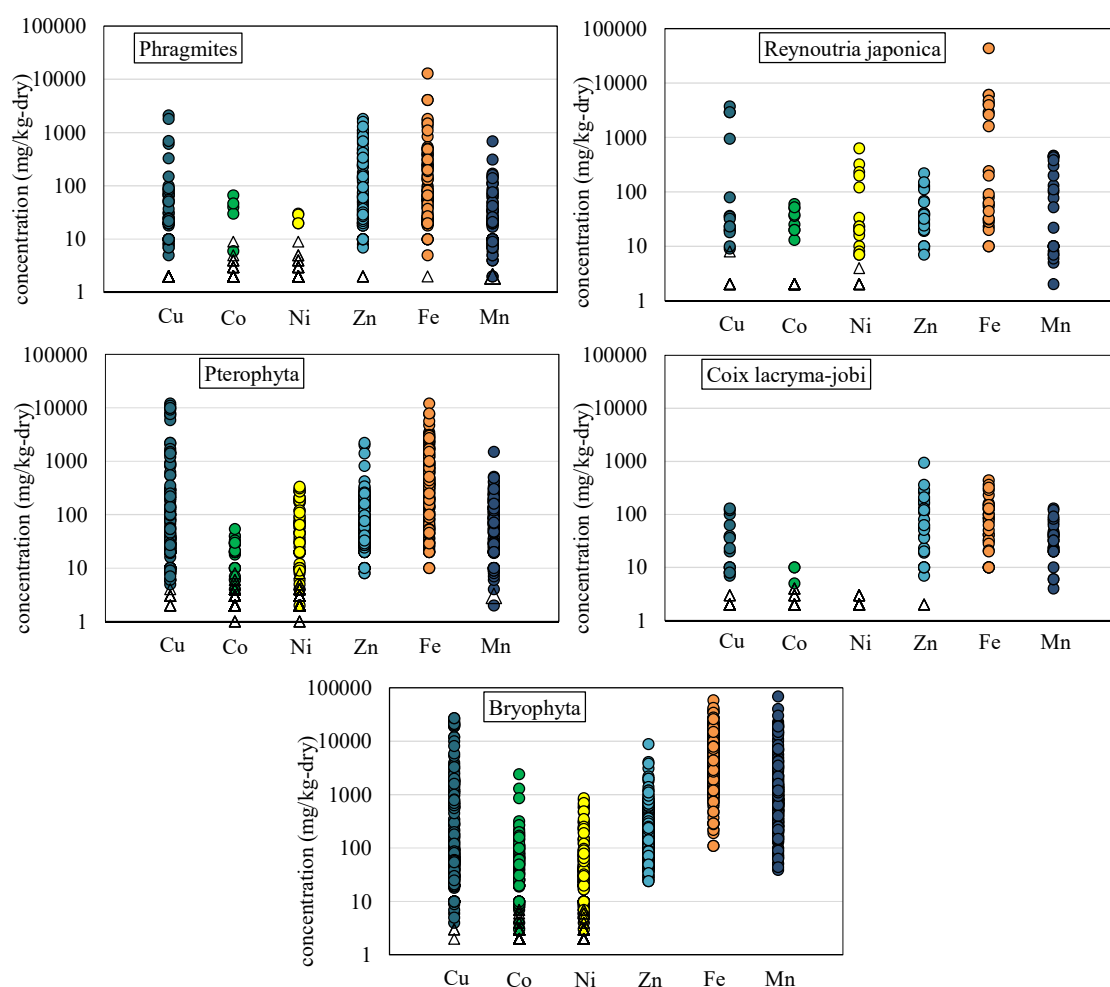


図 5-4 各種水生植物の重金属濃度

表 5-2 各種水生植物の重金属濃度の文献値

	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn	reference No.
Phragmites	0.537-28.025	no data	no data	4.210-83.187	3.0-8,636.1	3.066-156.924	5-1)
Pterophyta	5.96-22,200	no data	no data	193-8,910	66.8-10,700	no data	1-25)
	20.7-80.5	0.24-1.33	6.92-14.2	25.9-60.6	100-190	346-1,980	5-2)
Bryophyta	4.5-16.1	no data	below detection limit -363.0	12.8-531	36.2-3,086	31.4-132.0	1-30)
	5.2-21,700	0.1-38.5	0.3-28.9	7.7-1,340	91.6-6,700	3.0-193	5-3)
Reynoutria japonica	14.0±1.3	no data	0.3±1.1	67.0±2.8	84.5±3.4	11.5±2.1	5-4)
Coix lacryma-jobi	no data	no data	no data	no data	no data	no data	

unit : mg/kg-dry

究では廃銅鉱山周辺といった特異な地点も含まれる。また、表 3-2 より、廃銅鉱山中の黄鉄鉱には 多量の銅や亜鉛が含まれている。そのため、本研究と既往研究で Phragmites の重金属含有量 の大小が異なり、本研究において銅濃度、亜鉛濃度が高くなった原因として、調査対象地の環境条件の違いが考えられる。一方、既往研究と本研究とのマン

ガン濃度の大小の違いについては、表 3-2 の廃銅鉱山中の黄鉄鉱のマンガン濃度がそれほど高くないことから、銅鉱山の影響とは必ずしも考えられないため、原因については不明である。

Bryophyta の重金属濃度について、参考文献 1-30) は蛇紋岩地域を含む地域、参考文献 5-3) は銅鉱山跡地を含む地域が研究対象地であり、合わせると本研究対象地と同様とみなせることから、これら 2 つの既往研究による重金属濃度を合わせて相対的に比較すると、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度が相対的に高く、ニッケル濃度、コバルト濃度、マンガン濃度は相対的に低かった。以上の結果から、Bryophyta の体内に含まれる重金属量の大小は、マンガン濃度についてのみ本研究と既往研究で異なる傾向を示した。銅鉱山や蛇紋岩の存在は、本研究と既往研究で同じであるため、それら以外の環境条件の影響が考えられるが、原因については不明である。

図 5-4 より、Reynoutria japonica の重金属濃度は、銅濃度、鉄濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、マンガン濃度は相対的に低かった。表 5-2 より、既往研究による Reynoutria japonica の重金属濃度は、鉄濃度、亜鉛濃度が相対的に高く、銅濃度、ニッケル濃度、マンガン濃度は相対的に低かった。なお、コバルト濃度は文献値が得られなかった。そのため、銅において、本研究における相対的な濃度が既往研究にくらべ高く、亜鉛において、本研究における相対的な濃度が既往研究にくらべ低かった。既往研究対象地は、銅鉱山が存在しない一般的な地域である。本研究の対象地である紀の川流域には廃銅鉱山が存在し、廃銅鉱山周辺で Reynoutria japonica の調査を行なっている。また、表 3-2 および参考文献 3-7) より、廃銅鉱山中の黄鉄鉱には多量の銅や鉄が含まれている。さらに、既往研究による Reynoutria japonica の鉄濃度と亜鉛濃度は同程度であるが、本研究では、おおむね 2 オーダーの差がある。以上の結果から、銅において既往研究にくらべ本研究における相対的な濃度が高くなった原因としては銅鉱山の有無が、亜鉛において既往研究にくらべ本研究における相対的な濃度が低かった原因としては、銅鉱山の存在の有無により生じた鉄濃度の差異によるものと考えられる。

Coix lacryma-jobi については、既往研究によるデータが発見できず、本研究による値との比較はできなかった。

次に、図 5-4 と表 5-2 より、本研究と既往研究による水生植物の重金属濃度を比較する。Phragmites においては、銅、亜鉛、鉄、マンガンは本研究における濃度の方が既往研究よりも高く、コバルト、ニッケルは既往研究によるデータがなく比較できなかった。既往研究による Phragmites の調査対象地は一般的な河川の河口部である。一方、本研究対象地では、一般的な河川部に加え、廃銅鉱山周辺の地点でも Phragmites の調査を行なっている。そのため、本研究における銅、亜鉛、鉄、マンガンの濃度が既往研究よりも高くなったと考えられる。

Pterophyta においては、参考文献 5-2) と比較すると、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、

鉄において本研究における濃度の方が既往研究よりも高く、マンガンは本研究と既往研究で同程度の濃度であった。参考文献 5-2) はアンチモン産出のための輝安鉱を採掘していた鉱山周辺での研究事例で、Pterophyta が自生する土壌の鉄、ニッケル、銅、亜鉛の濃度は、それぞれ、36,800mg/kg-dry, 148mg/kg-dry, 37.1mg/kg-dry, 50.6mg/kg-dry でそれほど高くなかった。また、Pterophyta の分析部位は地上部のみであった。本研究では、一般的な河川部に加え、廃銅鉱山や蛇紋岩周辺の河川での Pterophyta の調査を行っており、また、Pterophyta の分析部位は、葉、茎、根であった。さらに、Pterophyta は部位により蓄積する重金属の種類や濃度が異なることが知られている<sup>1-21)</sup>。これらのことから、本研究における Pterophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度が参考文献 5-2) よりも高くなった原因は、研究対象地の地質条件や分析部位の違いと考えられる。一方、マンガン濃度については、地質条件や分析部位の違いがあるにもかかわらず、既往研究と本研究でほぼ同程度の濃度となったことから、Pterophyta のマンガン濃度には、鉱山の性質とは関係性がないことが考えられるが、部位との関係性については既往文献の根のマンガン濃度が不明なため原因は特定できない。

次に、参考文献 1-25) と比較すると、銅、亜鉛は本研究における濃度の方が既往研究よりも低く、鉄は本研究と既往研究で同程度の濃度、コバルト、ニッケル、マンガンは既往研究によるデータがなく比較できなかった。参考文献 1-25) は廃止鉱山残土堆積場が存在する河川における研究事例で、河川水および底質には高濃度の銅、亜鉛、ヒ素、カドミウムおよび鉛を含んでいることが報告されている。また、採取した Pterophyta の種類は重金属の超集積植物とされる *Athyrium yokoscense* (Franch. et Sav.) Christ で、分析部位は地上部と根であった。本研究でも、高濃度の銅や亜鉛を含む廃銅鉱山周辺の河川で Pterophyta の調査を行っており、また、Pterophyta の分析部位は、葉、茎、根であったが、Pterophyta の種までは特定できなかった。以上の結果から、本研究における Pterophyta の銅、亜鉛の濃度が参考文献 1-25) よりも低い原因は、採取した Pterophyta の種の違いと考えられる。一方、鉄濃度については、種による違いがあるにもかかわらず、既往研究と本研究でほぼ同程度の濃度となったことから、Pterophyta の鉄蓄積能力は 11,000mg/kg-dry 程度なのではないかと考えられる。

Bryophyta について、参考文献 1-30), 5-3) と本研究を比較すると、すべての重金属濃度において、本研究の方が既往研究よりも高かった。既往研究の研究対象地は、参考文献 1-30) が蛇紋岩地域、参考文献 5-3) は銅鉱山跡地周辺であり、本研究と同様のロケーションである。また、Bryophyta には「銅ゴケ」とよばれる重金属を多量に蓄積する種が存在することが知られており<sup>5-5)</sup>、Bryophyta の種により重金属含有量が異なることが考えられる。そのため、本研究における Bryophyta のすべての重金属の濃度が既往研究よりも高い原因は、採取している Bryophyta の種の違いが原因と考えられる。

*Reynoutria japonica* においては、銅、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガンは本研究における濃度の方が既往研究よりも高く、コバルトは既往研究によるデータがなく比較できな

った。既往研究による *Reynoutria japonica* の調査対象地は銅鉾山や蛇紋岩が存在しない一般的な地域であり、分析部位は食される部分ということでおそらく茎と考えられる。一方、本研究対象地では、廃銅鉾山や蛇紋岩周辺の地点で *Reynoutria japonica* の調査を行っており、また、分析部位も葉、茎、根で分析している。さらに、*Pterophyta* において部位により蓄積する重金属の種類や濃度が異なることが知られており<sup>1-21)</sup>、別の植物でも同様の現象が起こる可能性がある。そのため、本研究における *Reynoutria japonica* の銅、亜鉛、鉄、マンガンの濃度が既往研究よりも高くなった原因は、地質条件と分析部位の違いと考えられる。

*Coix lacryma-jobi* については、既往研究によるデータが発見できず、本研究による値との比較はできなかった。

## 5.5 水生植物間の重金属濃度の比較

図5-5に各種水生植物の重金属濃度を示す。*Phragmites*, *Pterophyta*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi* のデータは、葉、茎、根のいずれかで、*Bryophyta* のデータは部位の分別はない。なお、丸の黒塗マーカーは、水生植物を酸溶解し、ろ過した後の溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の水生植物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

*Bryophyta* の銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、それぞれ、2~27,000mg/kg-dry, 2~2,400mg/kg-dry, 2~860mg/kg-dry, 24~8,900mg/kg-dry, 110~58,000mg/kg-dry, 39~69,000mg/kg-dry で、他の水生植物の濃度(銅: 2~12,000mg/kg-dry, コバルト: 1~67mg/kg-dry, ニッケル: 1~630mg/kg-dry, 亜鉛: 2~2,200mg/kg-dry, 鉄: 2~43,000mg/kg-dry, マンガン: 2~1,500mg/kg-dry)と比較して最も高い濃度および広い濃度範囲を示した。

重金属の濃度範囲が低濃度から高濃度まで広く、さらに、高い濃度を示す水生植物は環境条件の変化への対応力や重金属に対する耐性が高いと考えられる。表5-2に示した既往研究結果において、各種重金属濃度を水生植物間で比較すると、*Bryophyta* のコバルト濃度、ニッケル濃度は、それぞれ、0.1~38.5mg/kg-dry, 検出限界未満~363.0mg/kg-dry, *Pterophyta* の銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、それぞれ、5.96~22,200mg/kg-dry, 25.9~8,910mg/kg-dry, 66.8~10,700mg/kg-dry, 346~1,980mg/kg-dry で、既往研究の水生植物のうちで、最も高い濃度と広い濃度範囲を示し、本研究の結果と異なる傾向を示した。この原因としては、既往研究による調査対象地の環境条件が既往文献毎で異なるため、調査対象地の環境条件の違いによるものと考えられる。本研究における *Bryophyta* の銅、コバルト、ニッケル、鉄、マンガンの濃度と既往研究における *Bryophyta* のコバルト濃度、ニッケル濃度、*Pterophyta* の銅濃度、鉄濃度、マンガン濃度を同元素間で比較すると、本研究の方が既往研究よりも高い濃度と広い濃度範囲を示した。また、本研究による *Bryophyta* の亜鉛濃度と既往研究による *Pterophyta* の亜鉛濃度



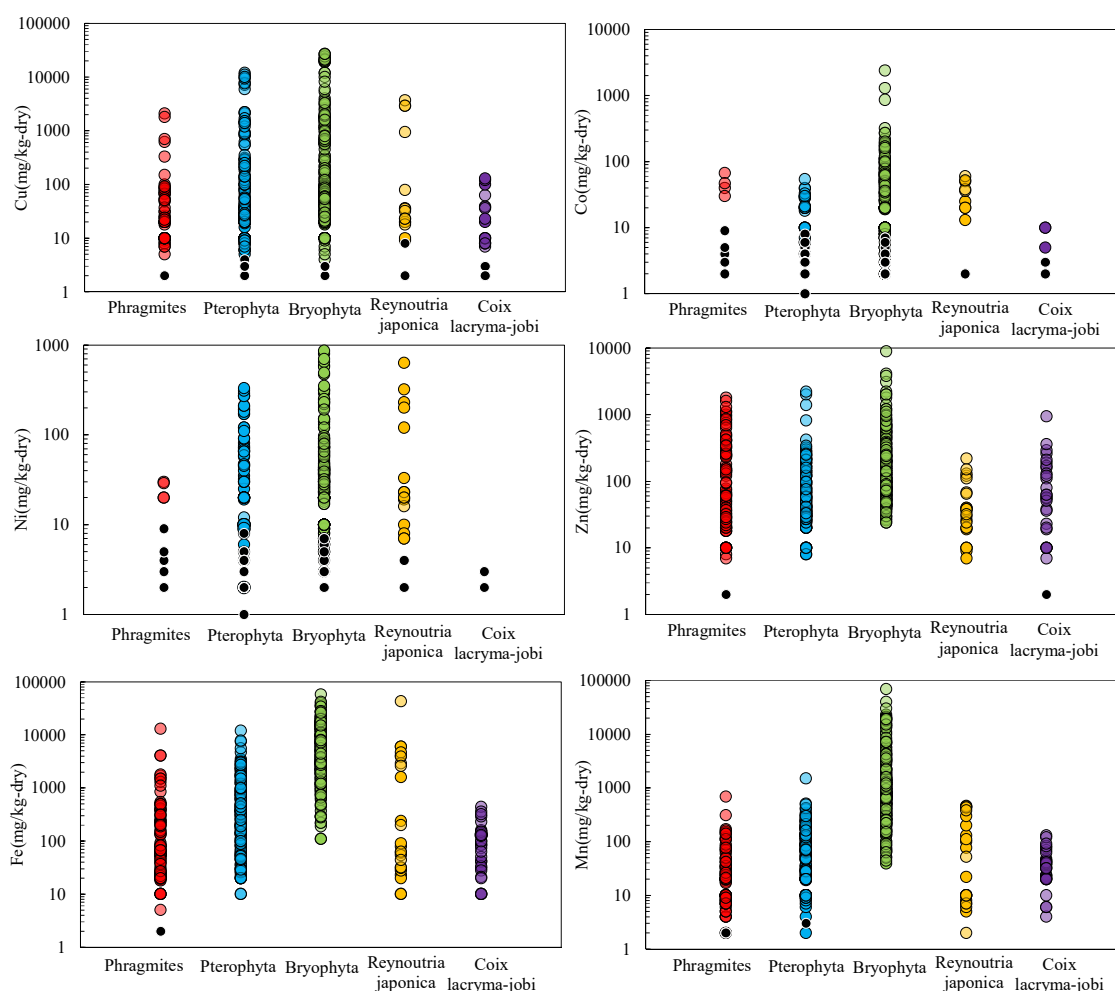


図 5-5 水生植物間の重金属濃度の比較

は同程度の高い濃度および広い濃度範囲を示す．これらのことから，銅，コバルト，ニッケル，亜鉛，鉄，マンガンについて，他の水生植物に比べ，Bryophyta の優位性は高いと考えられる．

以上のことから，Bryophyta は銅，コバルト，ニッケル，亜鉛，鉄，マンガンについて，耐性を持ち，環境条件の変化による濃度変化に最も対応できる水生植物であると考えられる．

## 5.6 水生植物と河川水の重金属濃度の比較

表 5-3 に各種水生植物と河川水の重金属濃度を示す．水生植物の銅濃度，コバルト濃度，ニッケル濃度，亜鉛濃度，鉄濃度，マンガン濃度は，それぞれ，2～27,000mg/kg-dry (=ppm)，1～2,400mg/kg-dry (=ppm)，1～860mg/kg-dry (=ppm)，2～8,900mg/kg-dry (=ppm)，2～58,000mg/kg-dry (=ppm)，2～69,000mg/kg-dry (=ppm) であった．河川水の銅濃度，コバルト濃度，ニッケル濃度，亜鉛濃度，鉄濃度，マンガン濃度は，それぞれ，<0.01～3.74ppm，<0.01～0.16ppm，<0.01～0.02ppm，<0.01～0.89ppm，<0.01～0.14ppm，

表 5-3 各種水生植物と河川水の重金属濃度

unit : mg/kg-dry(=ppm)(plants), ppm(river water)

	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn
Phragmites	2 - 2,100	2 - 67	2 - 30	2 - 1,800	2 - 13,000	2 - 690
Pterophyta	2 - 12,000	1 - 54	1 - 310	8 - 2,200	10 - 12,000	2 - 1,500
Bryophyta	2 - 27,000	2 - 2,400	2 - 860	24 - 8,900	110 - 58,000	39 - 69,000
Reynoutria japonica	2 - 3,700	2 - 60	2 - 630	7 - 220	10 - 43,000	2 - 460
Coix lacryma-jobi	2 - 130	2 - 10	2 - 3	2 - 940	10 - 440	4 - 130
river water	<0.01 - 3.74	<0.01 - 0.16	<0.01 - 0.02	<0.01 - 0.89	<0.01 - 0.14	<0.01 - 0.77

<0.01~0.77ppm であった。そのため、すべての重金属において、水生植物の重金属濃度は河川水よりも高かった。この結果は、生物濃縮によるものと考えられる。既往研究において、Bryophyta のアルミニウム、ヒ素、カドミウム、コバルト、銅、鉄、マンガン、モリブデン、ニッケル、鉛、亜鉛<sup>5-6)</sup>、沈水植物であるバイカモ、エビモ、コカナダモ、コバノヒルムシロの銅、亜鉛<sup>1-5)</sup>について、河川水のそれらの濃度より高くなり、さらに、河川水の重金属濃度は低いことが報告されている。また、第3章において、本研究対象地における河川水の重金属濃度が低く、地質条件の影響を把握しにくいことが指摘された。以上のことから、水生植物の重金属濃度は河川流域の地質条件の影響を把握するために有用であると考えられる。

## 5.7 水生植物間の重金属の濃縮係数の比較

図 5-6 に各種水生植物の重金属の濃縮係数を示す。Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi のデータは、葉、茎、根のいずれかで、Bryophyta のデータは部位の分別はない。濃縮係数は次式により計算した。

$$\text{Concentration factor} = M.C._{(plant)} / M.C._{(river water)}$$

$M.C._{(plant)}$  : 水生植物の重金属濃度 (mg/kg-dry=ppm)

$M.C._{(river water)}$  : 河川水の重金属濃度 (ppm)

なお、河川水の重金属分析結果が不検出であったサンプルについては、検出限界値である 0.01ppm を河川水の重金属濃度として濃縮係数を計算した。また、図中の丸の黒塗マーカーは、水生植物を酸溶解したサンプル溶液の分析結果が不検出であったことを示し、その場合の水生植物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Bryophyta の濃縮係数は、銅は 200~1,000,000、コバルトは 200~240,000、ニッケルは

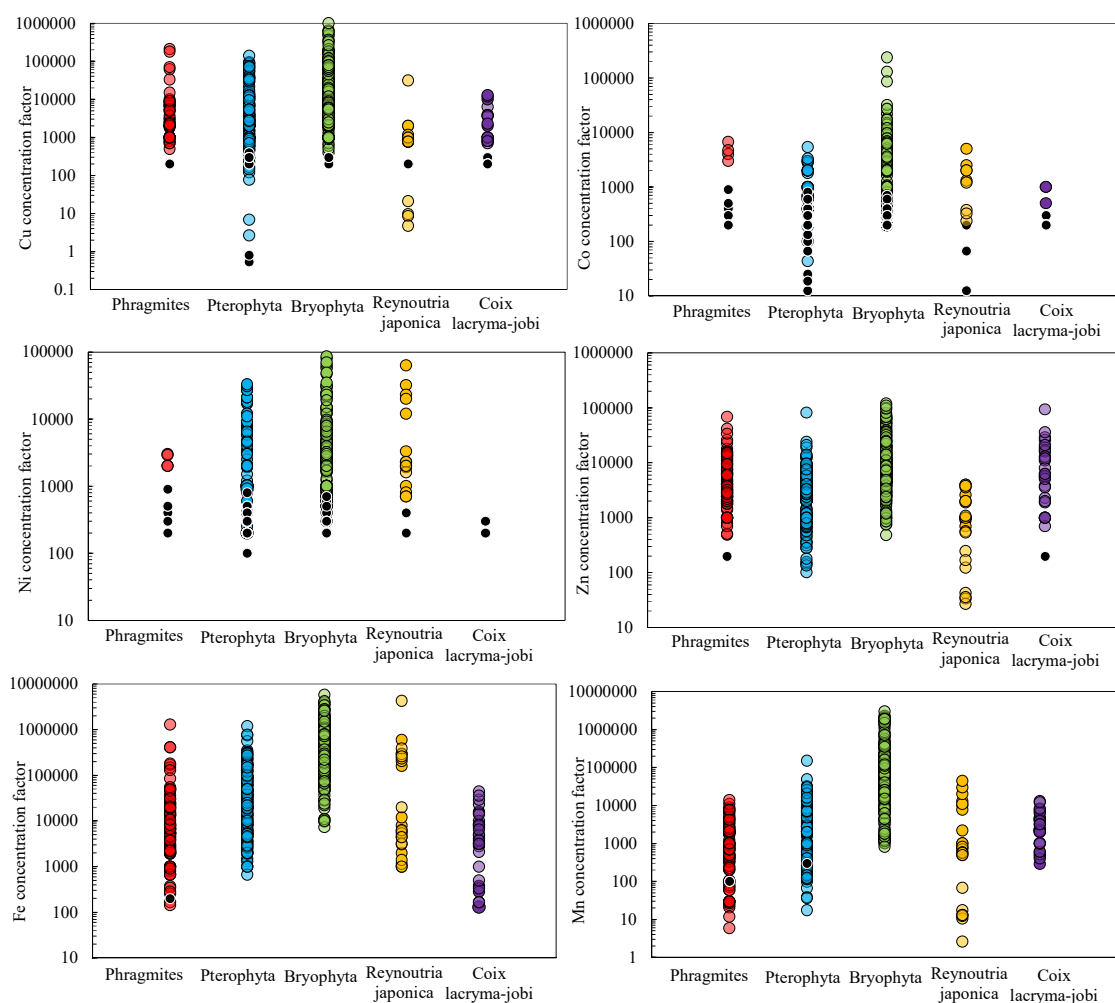


図 5-6 水生植物間の重金属の濃縮係数の比較

200～86,000, 亜鉛は 500～120,000, 鉄は 7,300～5,800,000, マンガンは 800～3,000,000, で、それらの重金属において、他の水生植物の濃縮係数（銅：0.5～210,000, コバルト：10～6,700, ニッケル：100～63,000, 亜鉛：30～94,000, 鉄：130～4,300,000, マンガン：3～150,000）と比較して、最も高かった．この結果は、5.5 節の各種水生植物間の重金属濃度による比較結果と同じで、調査対象の水生植物のうちで **Bryophyta** が最も高い値を示した．そのため、濃縮係数からも、**Bryophyta** は銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガンについて、調査対象の水生植物のうちで最も高い耐性を持つことが確認できた．

## 5.8 水生植物の重金属濃度と地質条件の関係

水生植物の重金属濃度を、蛇紋岩周辺で採取した地点を蛇紋岩エリア、廃銅鉱山周辺で採取した地点を銅鉱山エリア、それら以外で採取した地点を一般エリアとして、地質条件別に分類し、比較する．図 5-7 に水生植物を採取した全調査地点の地質条件別分類を示す．5.8.1～5.8.6 節の図において、Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix

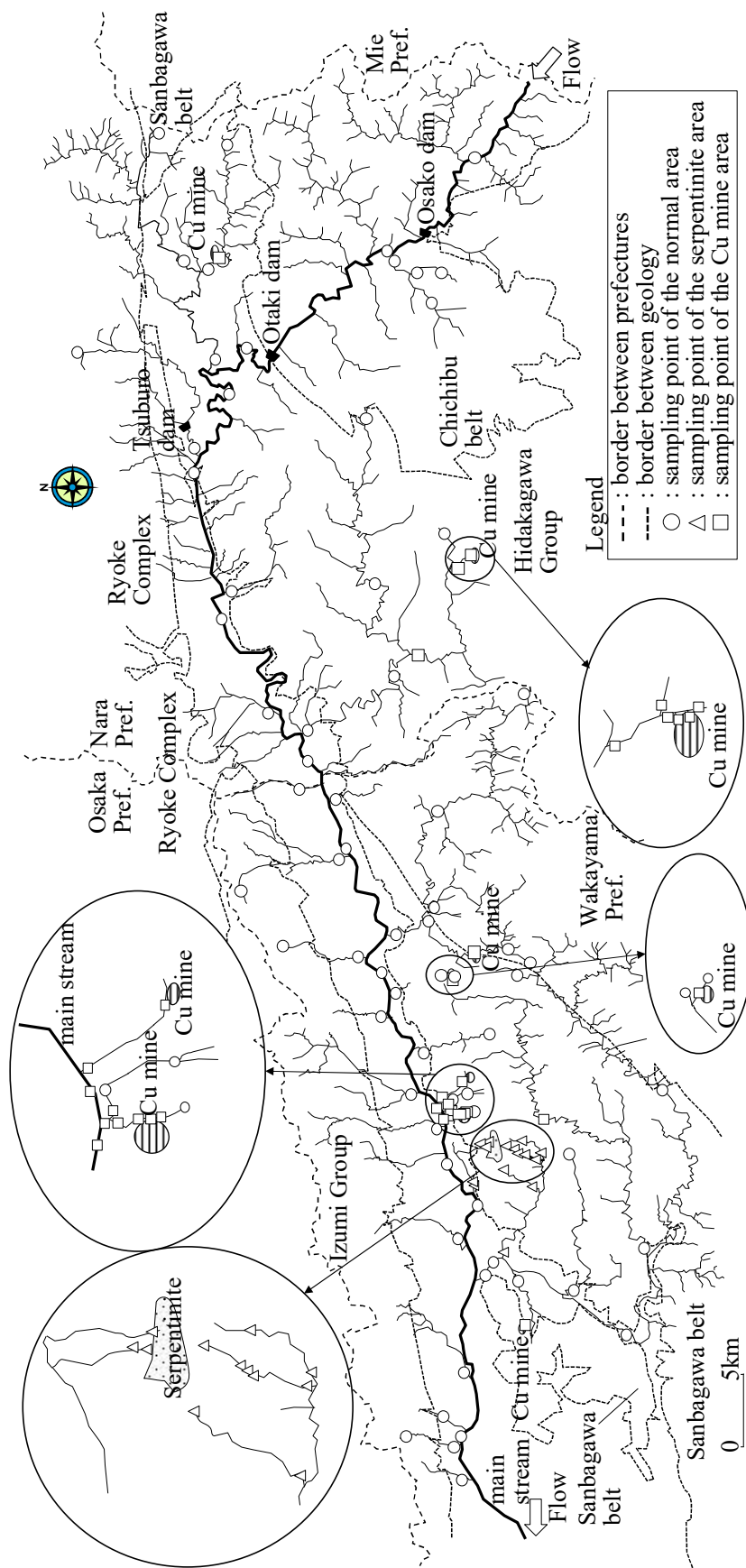


図 5-7 水生植物採取地点の地質条件別分類

lacryma-jobi のデータは、葉、茎、根のいずれかで、Bryophyta のデータは部位の分別はない。なお、黒塗りの三角、丸、四角のマーカーは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の水生植物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

### 5.8.1 銅濃度

図5-8に地質条件別に分類した各種水生植物の銅濃度を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける銅濃度は、それぞれ、2~2,100mg/kg-dry, 2~12,000mg/kg-dry, 31~27,000mg/kg-dry, 18~3,700mg/kg-dry, 2~130mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度（Phragmites : 2~24mg/kg-dry, Pterophyta : 2~290mg/kg-dry, Bryophyta : 2~790mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 2~20mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 2~23mg/kg-dry）よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫

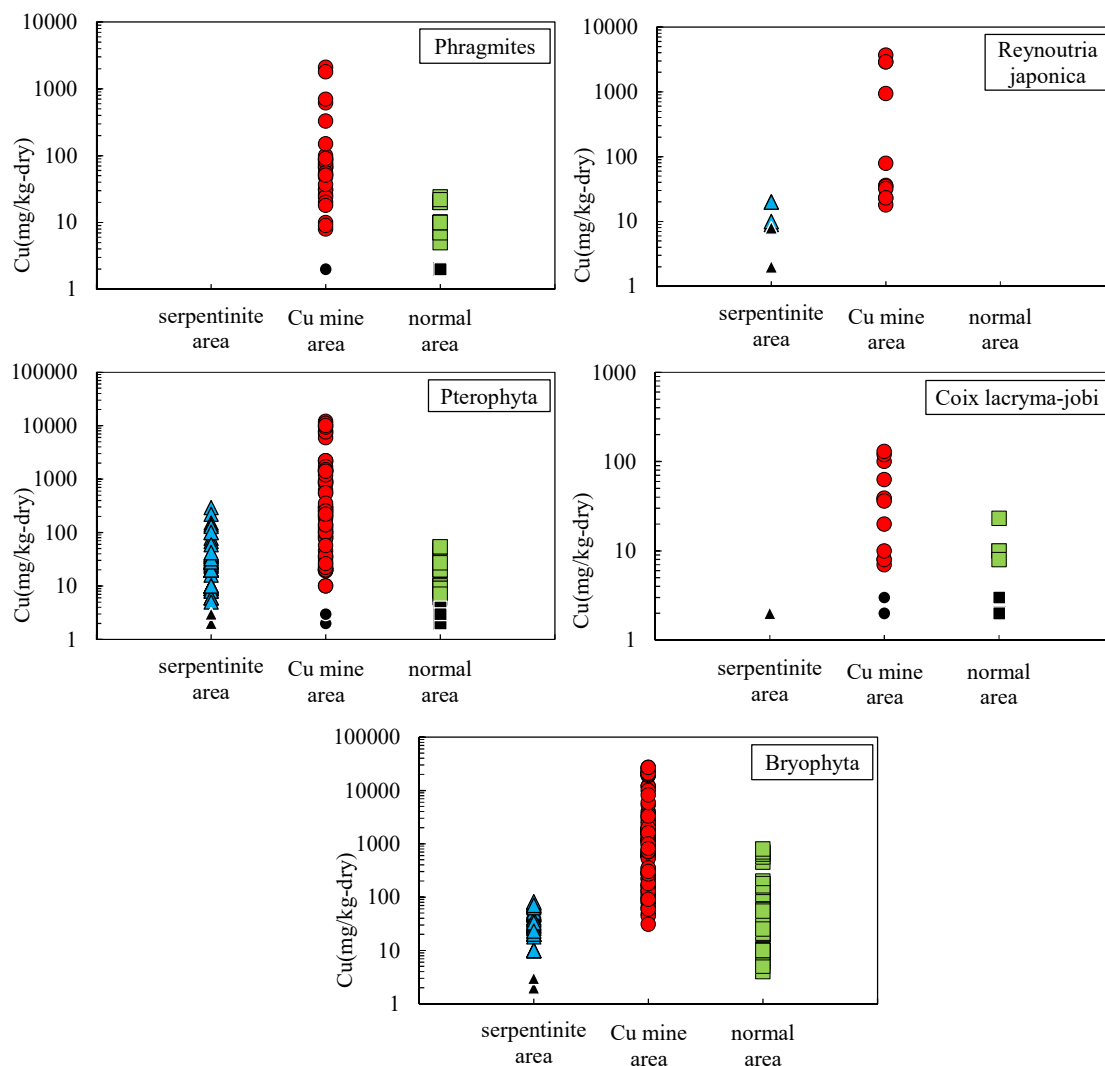


図 5-8 地質条件別の水生植物の銅濃度

化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4-5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には銅が 100~100,000ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup> ことが知られている。そのため、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアの銅濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

## 5.8.2 コバルト濃度

図 5-9 に地質条件別に分類した各種水生植物のコバルト濃度を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は、それぞれ、2~67mg/kg-dry, 2~54mg/kg-dry, 2~2,400mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Phragmites : 2~6mg/kg-dry, Pterophyta : 1~10mg/kg-dry, Bryophyta : 2~78mg/kg-

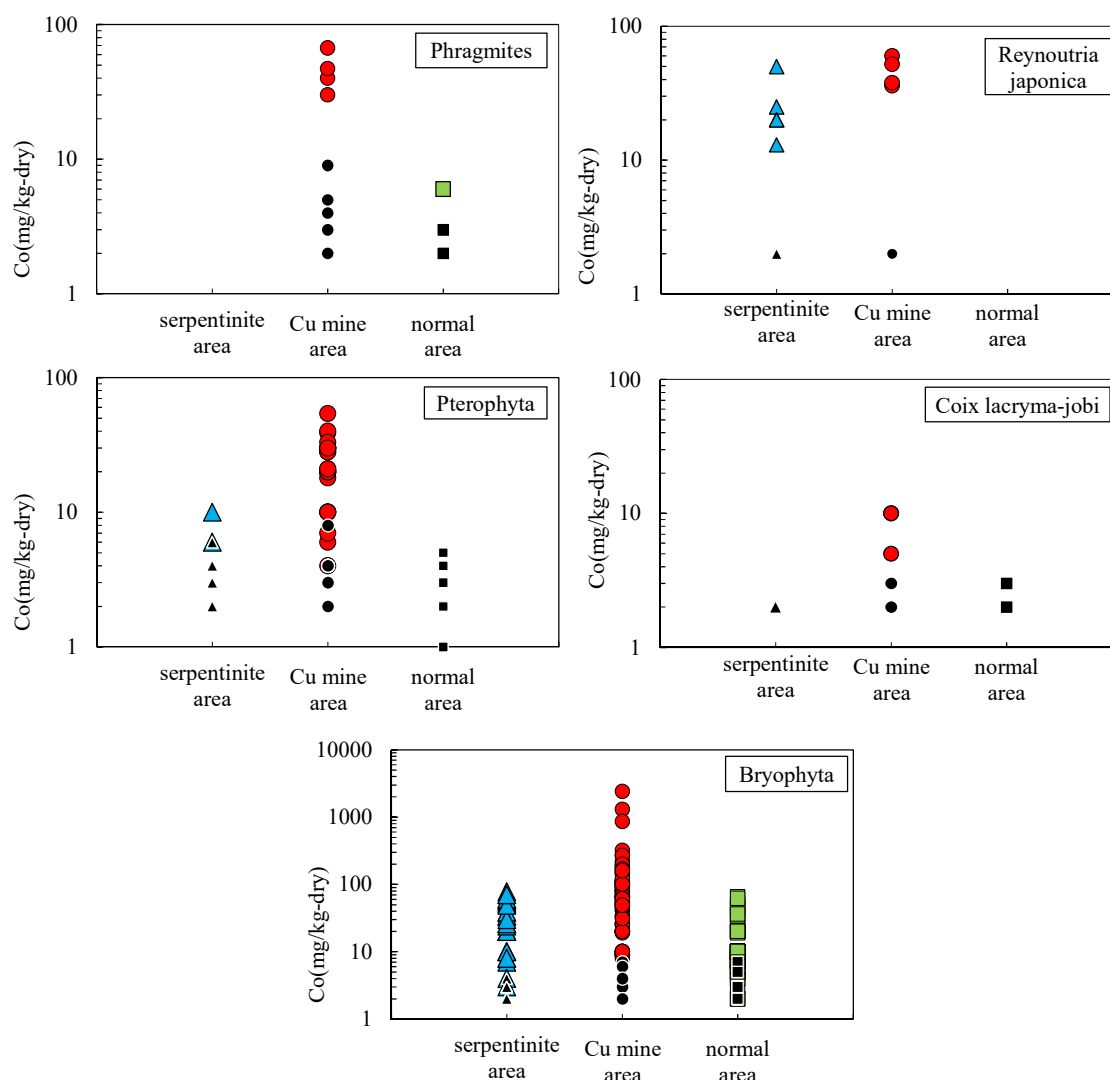


図 5-9 地質条件別の水生植物のコバルト濃度

dry) よりも高い。5.8.1 項でも述べたが、廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4,5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはコバルトが 35~2,500ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2,6)</sup> ことが知られている。そのため、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta の銅鉱山エリアのコバルト濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方、Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は、それぞれ、2~60mg/kg-dry, 2~10mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Reynoutria japonica : 2~50mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 2~3mg/kg-dry) と同程度であった。そのため、廃銅鉱山による影響は顕著にみられなかった。

### 5.8.3 ニッケル濃度

図 5-10 に地質条件別に分類した各種水生植物のニッケル濃度を示す。Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は、それぞれ、2~330mg/kg-dry, 9~860mg/kg-dry, 7~630mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Pterophyta : 1~65mg/kg-dry, Bryophyta : 2~190mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 2~23mg/kg-dry) よりも高い。蛇紋岩中には、多量のマグネシウムやニッケル等が含まれ<sup>3,6)</sup>、ニッケルにおいては、表 3-2 より、1,100~2,900 ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>3,6)</sup> ことが知られている。そのため、Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica の蛇紋岩エリアのニッケル濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、蛇紋岩による影響であると考えられる。

一方、Coix lacryma-jobi の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は、2mg/kg-dry で、他のエリアにおける濃度 (2~3mg/kg-dry) と同程度であった。そのため、蛇紋岩による影響は顕著にみられなかった。また、Phragmites は蛇紋岩エリアにて採取できなかったため、蛇紋岩の影響について考察できなかった。

### 5.8.4 亜鉛濃度

図 5-11 に地質条件別に分類した各種水生植物の亜鉛濃度を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は、それぞれ、18~1,800mg/kg-dry, 20~2,200mg/kg-dry, 34~8,900mg/kg-dry, 24~220mg/kg-dry, 10~940mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Phragmites : 2~690mg/kg-dry, Pterophyta : 8~130mg/kg-dry, Bryophyta : 24~1,100mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 7~40mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 2~210mg/kg-dry) よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱

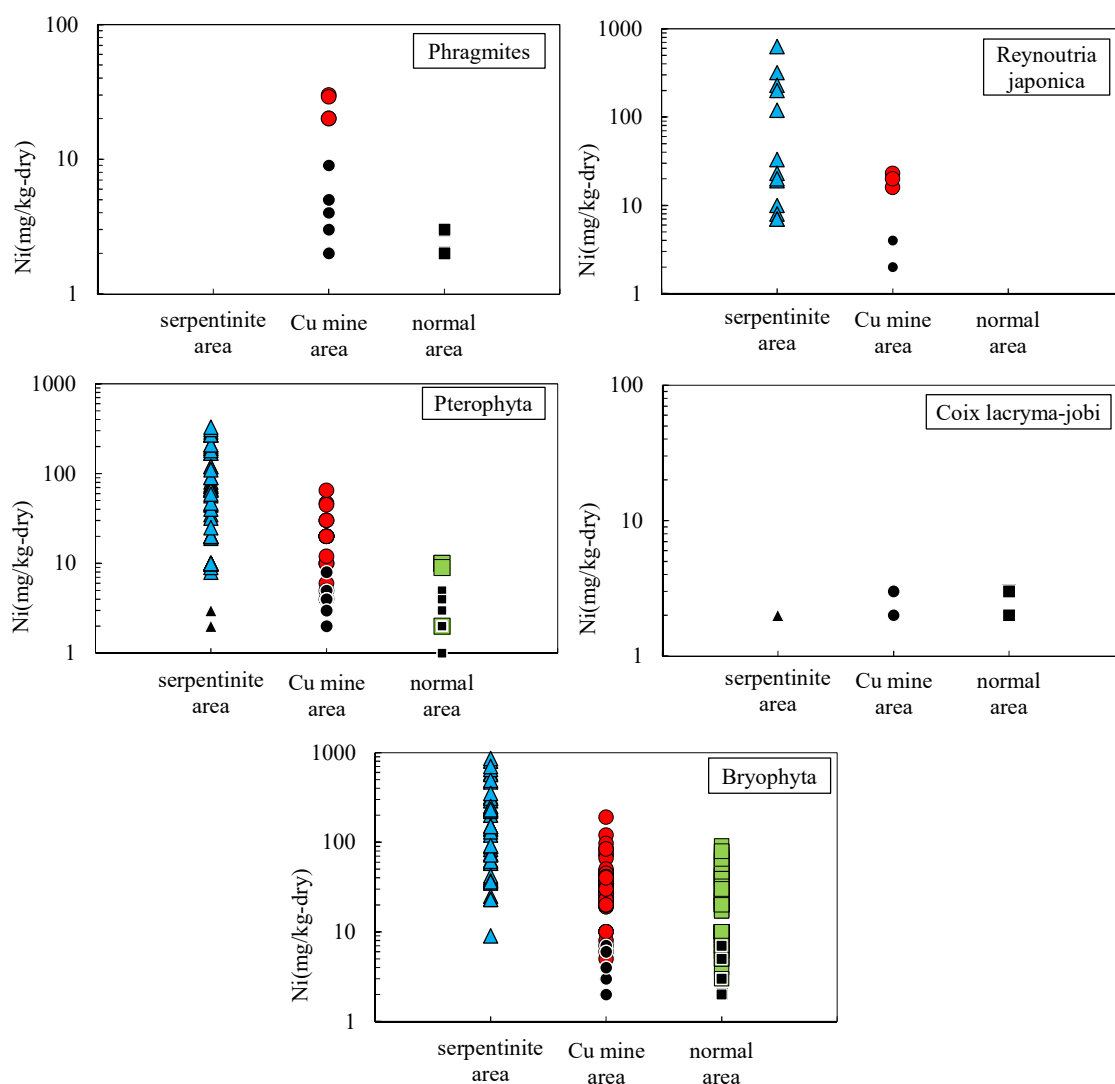


図 5-10 地質条件別の水生植物のニッケル濃度

山中の黄鉄鉱には亜鉛が 100～25,000ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup> ことが知られている。そのため、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアの亜鉛濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

#### 5.8.5 鉄濃度

図 5-12 に地質条件別に分類した各種水生植物の鉄濃度を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は、それぞれ、10～13,000mg/kg-dry, 10～12,000mg/kg-dry, 110～58,000mg/kg-dry, 10～43,000mg/kg-dry, 10～440mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Phragmites : 2～1,500mg/kg-dry, Pterophyta : 20～3,500mg/kg-dry, Bryophyta : 110～34,000mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 10～6,000mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 10～



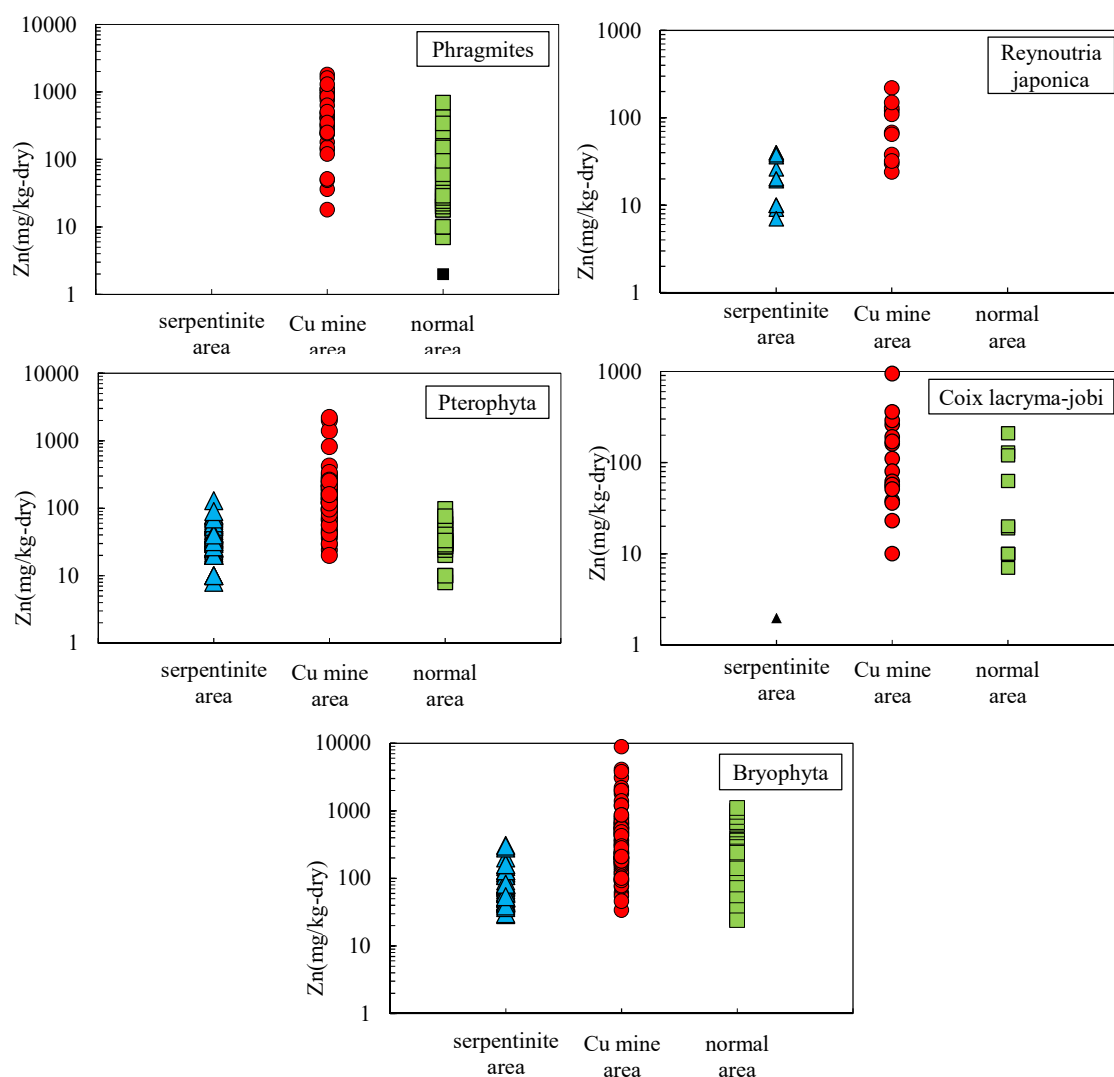


図 5-11 地質条件別の水生植物の亜鉛濃度

320mg/kg-dry) よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。また、黄鉄鉱には 41.72% (417,200mg/kg) の鉄が含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があるため高い濃度であり、さらに、表 3-2 に示す蛇紋岩の鉄濃度 (39,000~66,000ppm (=mg/kg)) よりも高い。そのため、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアの鉄濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

#### 5.8.6 マンガン濃度

図 5-13 に地質条件別に分類した各種水生植物のマンガン濃度を示す。Pterophyta, Bryophyta の一般エリアにおけるマンガン濃度は、それぞれ、9~1,500mg/kg-dry, 44~69,000mg/kg-dry で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Pterophyta : 2~

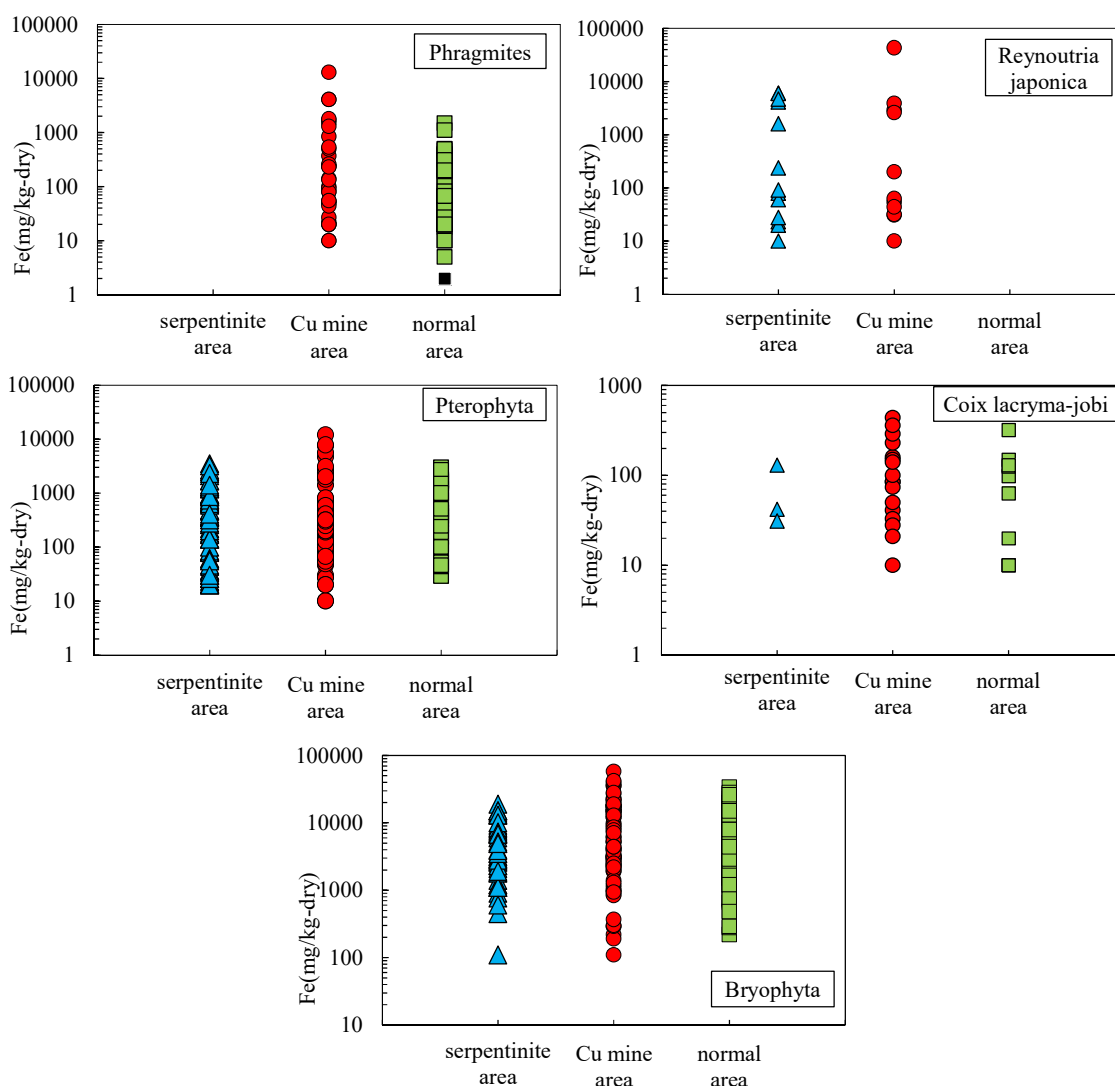


図 5-12 地質条件別の水生植物の鉄濃度

510mg/kg-dry, Bryophyta : 39~40,000mg/kg-dry) よりも高い. Phragmites, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおけるマンガン濃度は, それぞれ, 2~690mg/kg-dry, 4~130mg/kg-dry で, それらの水生植物の他のエリアにおける濃度 (Phragmites : 2~140mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 10~91mg/kg-dry) よりも高い. Reynoutria japonica の銅鉱山エリアにおけるマンガン濃度は 2~460mg/kg-dry で, 他のエリアにおける濃度 (5~440mg/kg-dry) と同程度であった.

表 3-2 より, 紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはマンガンが 10~450ppm (=mg/kg)<sup>2-6)</sup>, 蛇紋岩にはマンガンが 500~1,000 ppm (=mg/kg)<sup>3-6)</sup> 含まれることが知られており, この結果から, 蛇紋岩の方が黄鉄鉱よりもマンガンの含有量が多い. しかし, Phragmites を除く水生植物において, 蛇紋岩エリアのマンガン濃度は, 他のエリアの濃度より高くなかった. 既往研究において, 自生する土壤にマンガンが多く含まれないにもかかわらず, Pterophyta の一種であるオオキジノオの栄養葉のマンガン濃度が高かったとの報告

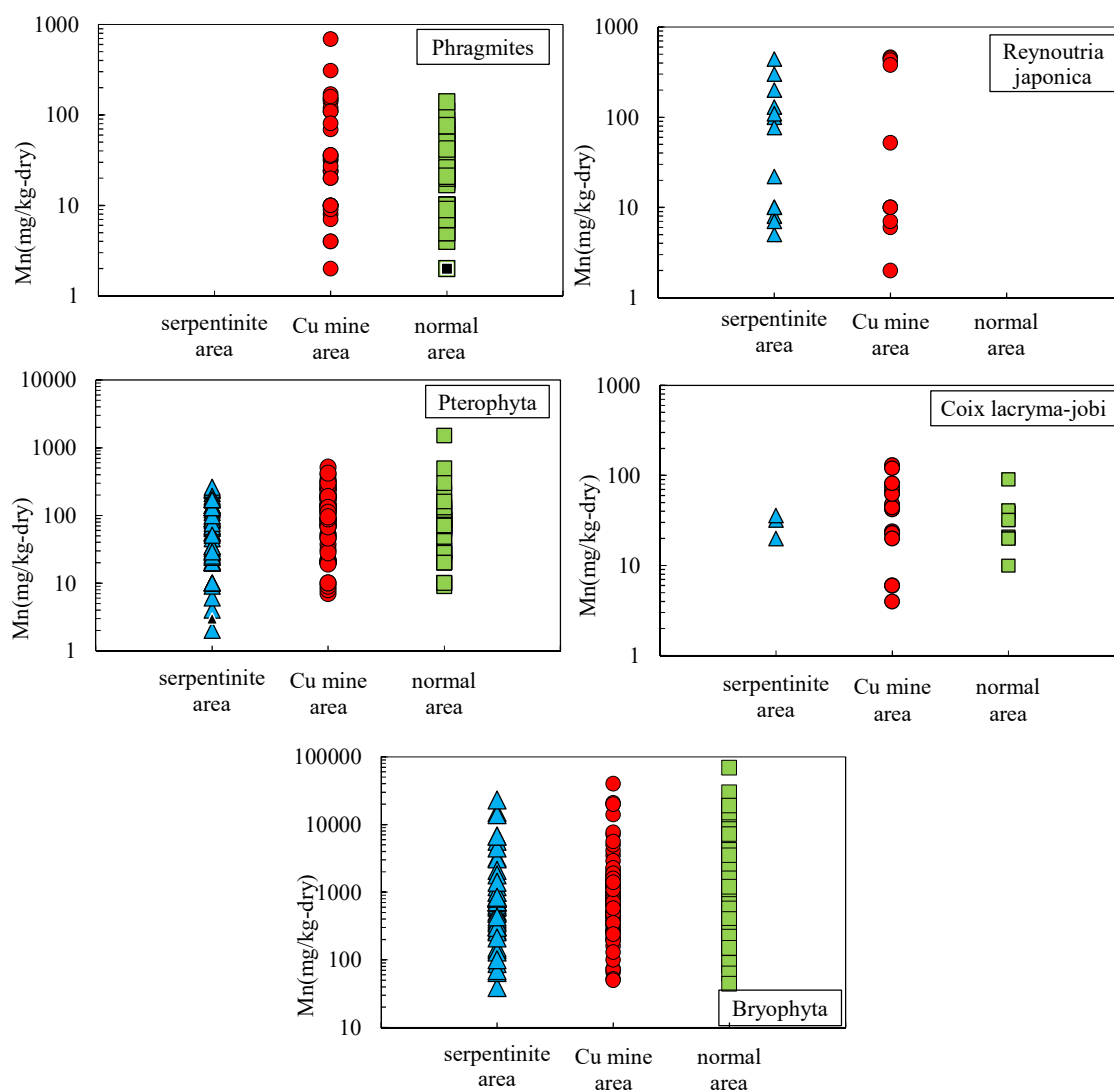


図 5-13 地質条件別の水生植物のマンガン濃度

がある<sup>5-2)</sup>。これらのことから、*Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi* のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないと考えられる。なお、*Phragmites* については、蛇紋岩エリアにおいて採取できなかったことから、蛇紋岩との関係性については不明である。

## 5.9 水生植物の重金属の濃縮係数と地質条件の関係

5.7 節で算出した水生植物の重金属の濃縮係数を、5.8 節と同様に地質条件別（蛇紋岩エリア、銅鉱山エリア、一般エリア）に分類し、比較する。5.9 節の図において、*Phragmites*, *Pterophyta*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi* のデータは、葉、茎、根のいずれかで、*Bryophyta* のデータは部位の分別はない。なお、黒塗りの三角、丸、四角のマーカーは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の水生植物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm とし

て算出した。

### 5.9.1 銅の濃縮係数

図 5-14 に地質条件別に分類した各種水生植物の銅の濃縮係数を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける銅の濃縮係数は、それぞれ、200～210,000, 0.5～140,000, 1,300～1,000,000, 5～31,000, 200～13,000 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数（Phragmites：200～2,400, Pterophyta：200～2,900, Bryophyta：200～79,000, Reynoutria japonica：200～2,000, Coix lacryma-jobi：200～2,300）よりも高い。

5.8.1 項より、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける銅濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。そのため、これらの水生植物における銅の濃縮係数と地質条件の関係は、銅濃度と同じ結果

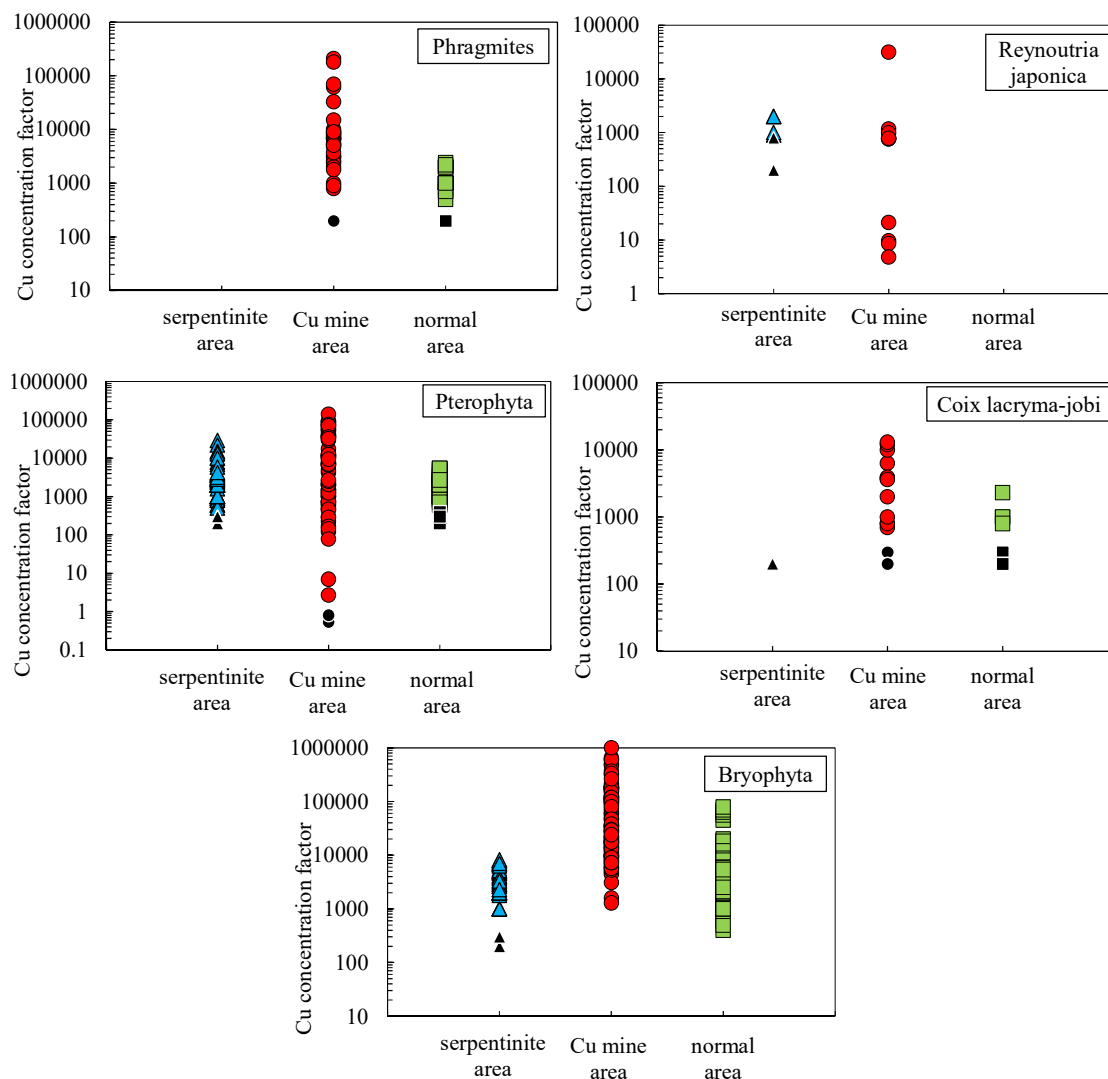


図 5-14 地質条件別の水生植物の銅の濃縮係数

を示した。また、銅の高濃度の供給源をもつ廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響がある銅鉱山エリアにおいて、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため、それらの水生植物は銅に対する耐性をもつ水生植物であると考えられる。

### 5.9.2 コバルトの濃縮係数

図 5-15 に地質条件別に分類した各種水生植物のコバルトの濃縮係数を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta の銅鉱山エリアにおけるコバルトの濃縮係数は、それぞれ、200~6,700, 10~5,400, 200~240,000 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数（Phragmites : 200~600, Pterophyta : 100~1,000, Bryophyta : 200~7,800）よりも高い。一方、Reynoutria japonica の銅鉱山エリアにおけるコバルトの濃縮係数は 10~1,200 で、他のエリアにおける濃縮係数（200~5,000）より高くなかった。

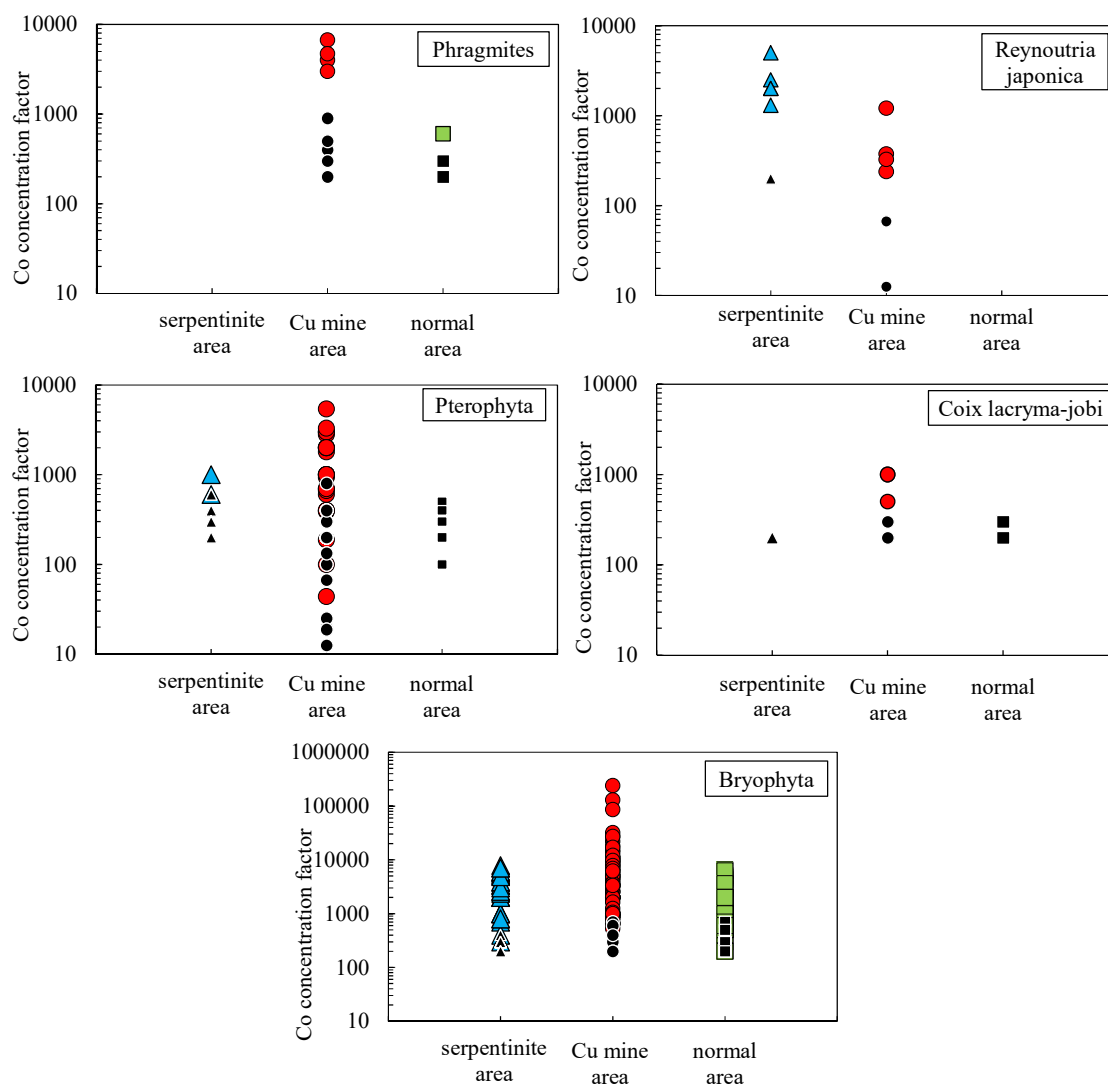


図 5-15 地質条件別の水生植物のコバルトの濃縮係数

5.8.2 項より, *Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta* の銅鉾山エリアにおけるコバルト濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. また, *Reynoutria japonica* の銅鉾山エリアにおけるコバルト濃度は, 他のエリアにおける濃度より高くなかった. そのため, これらの水生植物 におけるコバルトの濃縮係数と地質条件の関係は, コバルト濃度と同じ結果を示した. また, コバルトの高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, *Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta* のコバルトの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, *Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta* はコバルトに対する耐性をもつ水生植物であると考えられる.

*Coix lacryma-jobi* の銅鉾山エリアにおける銅の濃縮係数は, 200~1,000 で, 他のエリアにおける濃縮係数 (200~300) よりも高くなっているが, *Coix lacryma-jobi* の濃縮係数算定に用いた河川水のコバルト濃度がすべて検出限界未満で, 濃縮係数算定に河川水の濃度を 0.01ppm としていることから, 5.8.2 項における *Coix lacryma-jobi* のコバルト濃度と同様に, 各エリアの *Coix lacryma-jobi* のコバルトの濃縮係数は同程度であると考えられる. そのため, *Coix lacryma-jobi* のコバルトの濃縮係数と地質条件の関係は, コバルト濃度と同じ結果を示した.

### 5.9.3 ニッケルの濃縮係数

図 5-16 に地質条件別に分類した各種水生植物のニッケルの濃縮係数を示す. *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica* の蛇紋岩エリアにおけるニッケルの濃縮係数は, それぞれ, 200~33,000, 900~86,000, 700~63,000 で, それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数 (*Pterophyta*: 100~6,500, *Bryophyta*: 200~19,000, *Reynoutria japonica*: 200~2,300) よりも高い. 一方, *Coix lacryma-jobi* の蛇紋岩エリアにおけるニッケルの濃縮係数は, 200 で, 他のエリアにおける濃縮係数 (200~300) と同程度であった. *Phragmites* は蛇紋岩エリアにて採取できなかった.

5.8.3 項より, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica* の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. また, *Coix lacryma-jobi* の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は, 他のエリアにおける濃度と同程度であった. そのため, これらの水生植物におけるニッケルの濃縮係数と地質条件の関係は, ニッケル濃度と同じ結果を示した. また, ニッケルの高濃度の供給源をもつ蛇紋岩による影響がある蛇紋岩エリアにおいて, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica* のニッケルの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, これらの水生植物はニッケルに対する耐性をもつと考えられる.

### 5.9.4 亜鉛の濃縮係数

図 5-17 に地質条件別に分類した各種水生植物の亜鉛の濃縮係数を示す. *Pterophyta*, *Coix lacryma-jobi* の銅鉾山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は, それぞれ, 100~82,000,

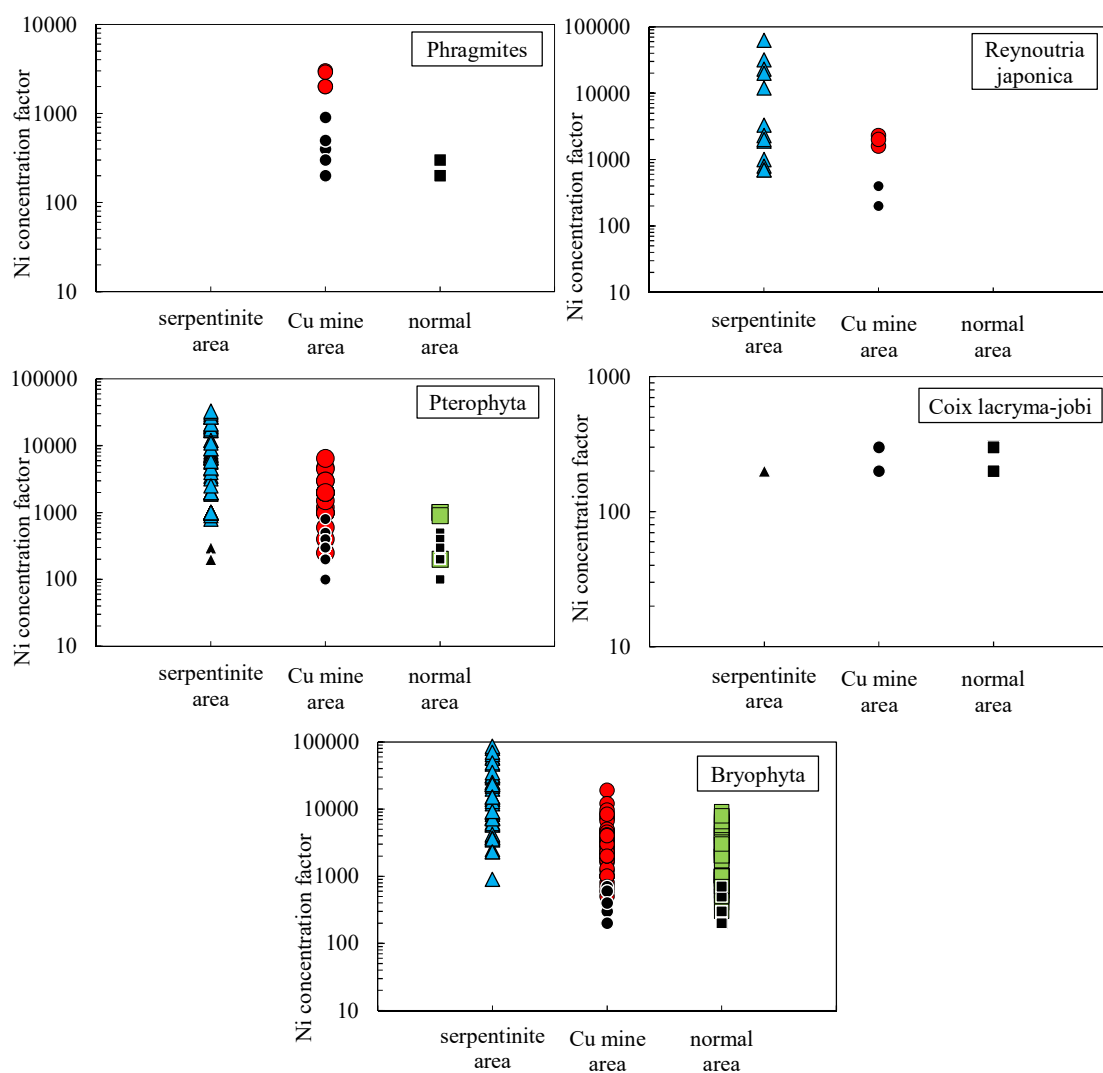


図 5-16 地質条件別の水生植物のニッケルの濃縮係数

1,000～94,000 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数（Pterophyta：800～13,000，Coix lacryma-jobi：200～21,000）よりも高い。一方，Phragmites，Bryophyta，Reynoutria japonica の銅鉱山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は、それぞれ、500～18,000，500～120,000，30～1,100 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数（Phragmites：200～69,000，Bryophyta：860～110,000，Reynoutria japonica：700～4,000）より低いか同程度であった。

5.8.4 項より，Phragmites，Pterophyta，Bryophyta，Reynoutria japonica，Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。そのため，Pterophyta と Coix lacryma-jobi における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と同じ結果を示したが，Phragmites，Bryophyta，Reynoutria japonica における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と異なる結果を示した。

このことから，亜鉛の高濃度の供給源をもつ廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響がある銅鉱山エリアにおいて，Pterophyta と Coix lacryma-jobi の亜鉛の濃縮係数は他の

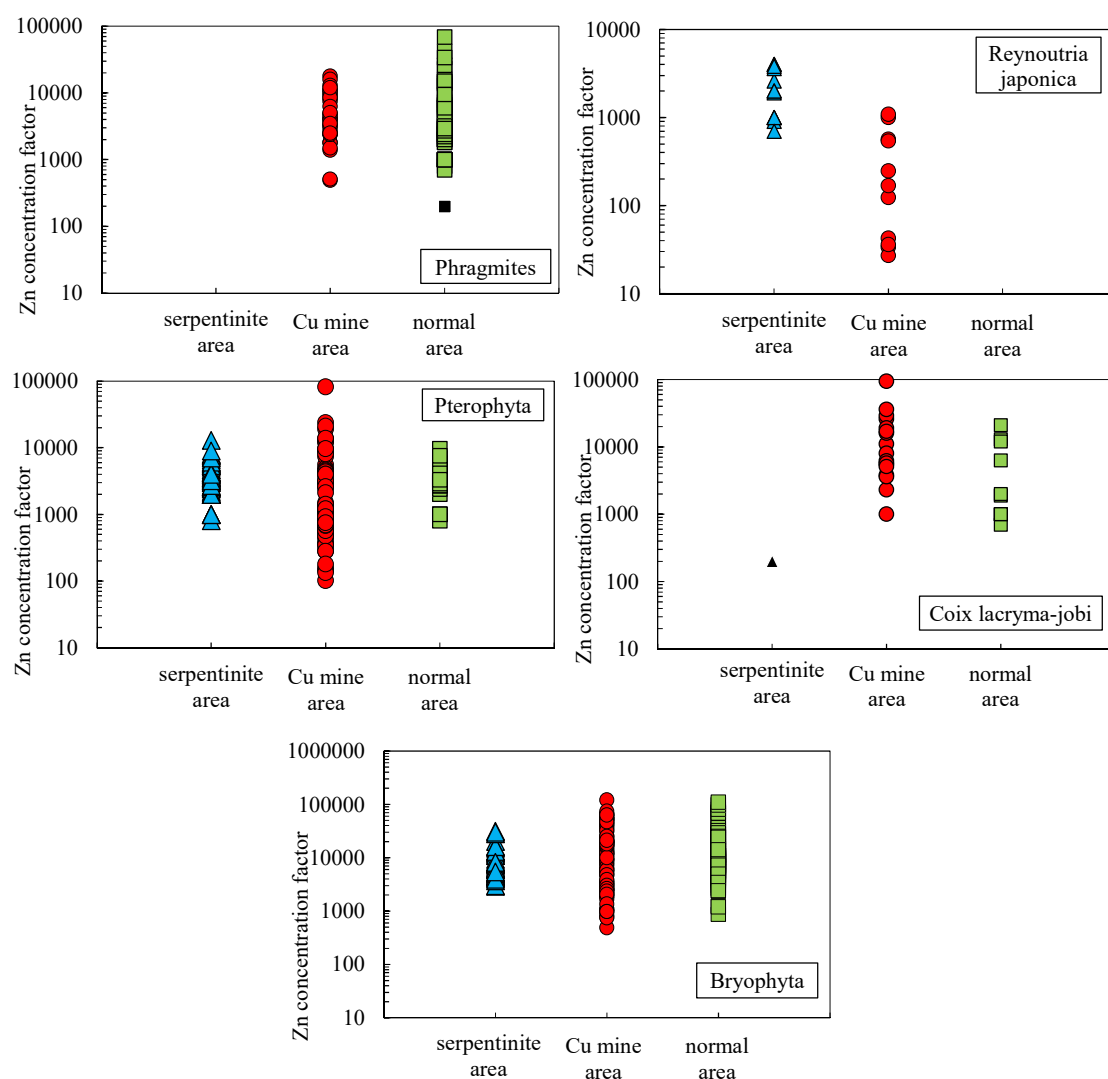


図 5-17 地質条件別の水生植物の亜鉛の濃縮係数

エリアよりも高かったため、Pterophyta と Coix lacryma-jobi は亜鉛に対する耐性をもつ水生植物であると考えられる。Phragmites と Reynoutria japonica については、5.8.4 項の亜鉛濃度と地質条件の関係の考察より、廃銅鉱山の影響を反映する水生植物であることがわかったが、銅鉱山エリアにおける亜鉛の濃縮係数が他のエリアよりも低かったため、河川水の亜鉛濃度が上昇すると Phragmites と Reynoutria japonica の亜鉛濃縮能力が低下すると考えられる。このことから、Phragmites と Reynoutria japonica は、亜鉛に対する耐性が高くないと考えられる。Bryophyta については、5.8.4 項より、廃銅鉱山の影響を反映する水生植物であることがわかったが、銅鉱山エリアにおける亜鉛の濃縮係数が他のエリアと同程度であったため、Bryophyta の亜鉛の濃縮係数の上限が 120,000 程度なのではないかと考えられる。

#### 5.9.5 鉄の濃縮係数



図 5-18 に地質条件別に分類した各種水生植物の鉄の濃縮係数を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数は、それぞれ、700～1,300,000, 700～1,200,000, 7,300～5,800,000, 1,000～4,300,000, 1,000～44,000 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数 (Phragmites : 100～55,000, P terophyta : 1,500～350,000, Bryophyta : 11,000～3,400,000, Reynoutria japonica : 1,000～600,000, Coix lacryma-jobi : 100～8,000) よりも高い。

5.8.5 項より、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。そのため、これらの水生植物における鉄の濃縮係数と地質条件の関係は、鉄濃度と同じ結果を示した。また、鉄の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて、Phragmites, Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の鉄の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため、それらの水生植物は鉄

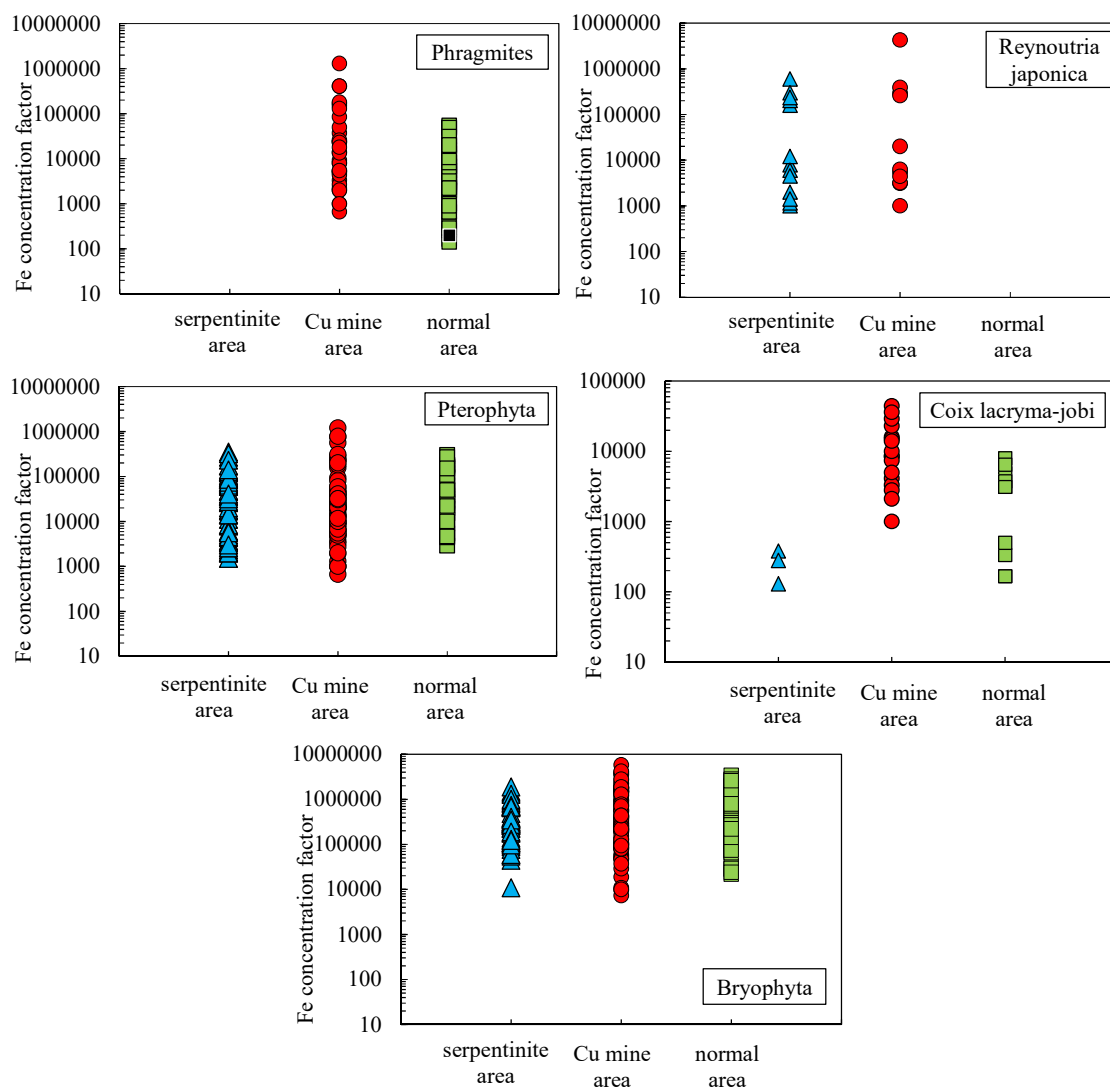


図 5-18 地質条件別の水生植物の鉄の濃縮係数

に対する耐性をもつと考えられる。

#### 5.9.6 マンガンの濃縮係数

図 5-19 に地質条件別に分類した各種水生植物のマンガンの濃縮係数を示す。Phragmites, Pterophyta, Bryophyta の一般エリアにおけるマンガンの濃縮係数は、それぞれ、100~14,000, 900~150,000, 4,400~3,000,000 で、それらの水生植物の他のエリアにおける濃縮係数（Phragmites：6~8,100, Pterophyta：20~32,000, Bryophyta：800~2,300,000）よりも高い。Reynoutria japonica の蛇紋岩エリアにおけるマンガンの濃縮係数は 500~44,000 で、他のエリアにおける濃縮係数（3~800）よりも高い。Coix lacryma-jobi の銅鉱山エリアにおけるマンガンの濃縮係数は 400~13,000 で、他のエリアにおける濃縮係数（300~3,900）よりも高い。

5.8.6 項より，Pterophyta, Bryophyta の一般エリアにおけるマンガン濃度は，他のエ

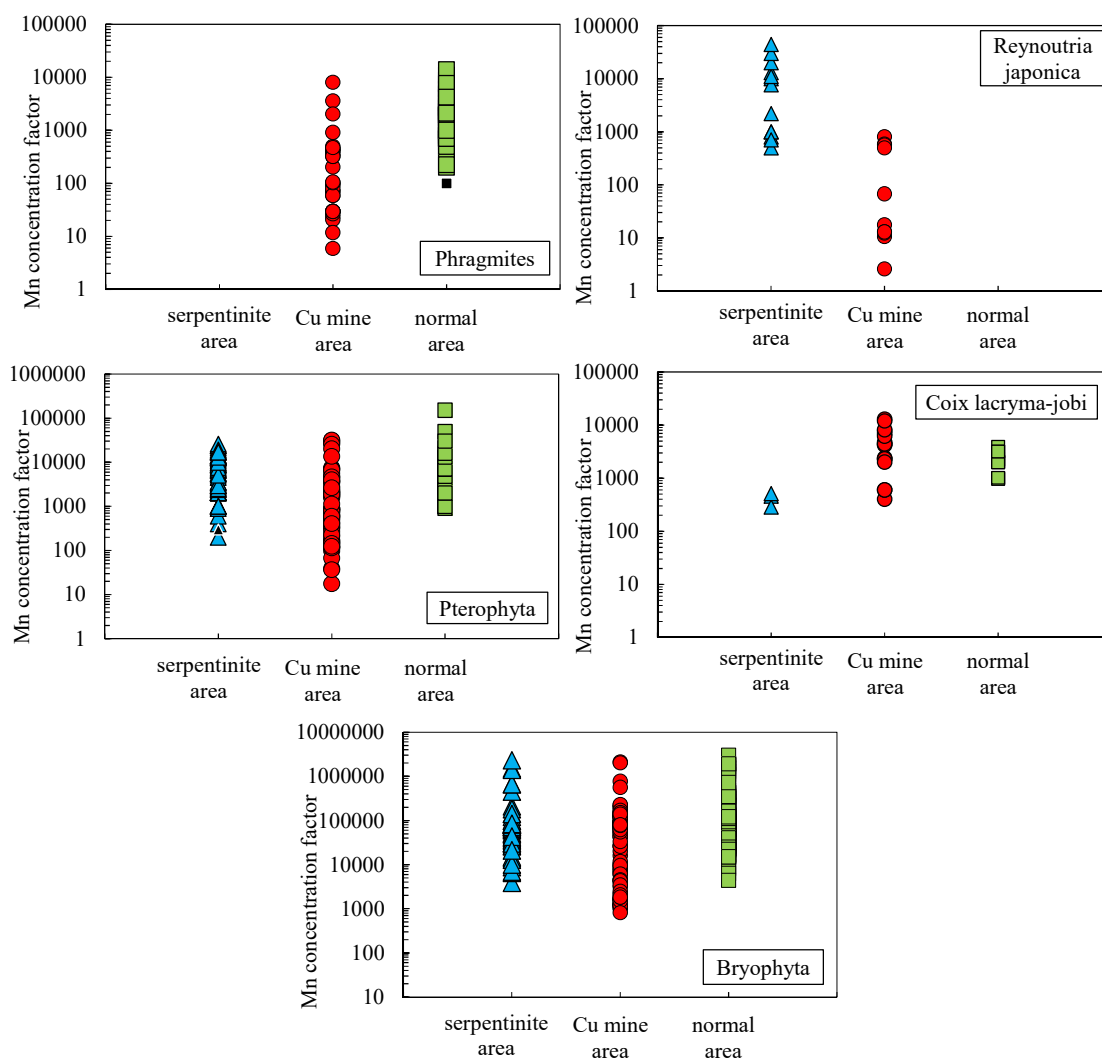


図 5-19 地質条件別の水生植物のマンガンの濃縮係数

リアにおける濃度よりも高かった。Phragmites, Coix lacryma-jobi の銅鉦山エリアにおけるマンガン濃度は、他のエリアにおける濃度よりも高かった。Reynoutria japonica の銅鉦山エリアにおけるマンガン濃度は、他のエリアにおける濃度と同程度であった。そのため、Pterophyta, Bryophyta, Coix lacryma-jobi におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガン濃度と同じ結果を示したが、Phragmites, Reynoutria japonica におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガン濃度と異なる結果を示した。

5.8.6 項のマンガン濃度と地質条件の関係の考察より、Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないことがわかったが、本項においては、黄鉄鉦よりもマンガンの含有量が多い蛇紋岩を有する蛇紋岩エリアにおける濃縮係数は、Reynoutria japonica を除き他のエリアより高くなかった。そのため、これらの水生植物については、マンガンの濃縮係数と地質条件から明瞭な関係性を見出せなかった。Reynoutria japonica については、蛇紋岩エリアにおけるマンガンの濃縮係数が他のエリアよりも高く、濃縮係数においては、地質条件との関係性が見られた。なお、Phragmites については、蛇紋岩エリアにおいて採取できなかったことから、蛇紋岩との関係性については不明である。

## 5.10 水生植物と底生動物の重金属の濃度・濃縮係数の比較

水生植物と底生動物の重金属の濃度と濃縮係数がどのような関係にあるかを把握するため、水生植物と底生動物の重金属の濃度と濃縮係数の比較を行なう。図 5-20～5-21 に水生植物と底生動物の重金属濃度を、図 5-22～5-23 に水生植物と底生動物の重金属の濃縮係数を示す。なお、三角と丸の黒塗マーカーは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の水生植物および底生動物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

図 5-20～5-21 より、Bryophyta において、銅濃度は 2～27,000mg/kg-dry, コバルト濃度は 2～2,400mg/kg-dry, ニッケル濃度は 2～860mg/kg-dry, 亜鉛濃度は 24～8,900mg/kg-dry, 鉄濃度は 110～58,000mg/kg-dry, マンガン濃度は 39～69,000mg/kg-dry で、他の水生植物および底生動物（銅：2～12,000mg/kg-dry, コバルト：0.1～82mg/kg-dry, ニッケル：0.2～630mg/kg-dry, 亜鉛：2～2,200mg/kg-dry, 鉄：2～43,000mg/kg-dry, マンガン：2～2,500mg/kg-dry）と比較して最も高い濃度および広い濃度範囲を示した。また、図 5-22～5-23 より、Bryophyta の濃縮係数は、銅は 200～1,000,000, コバルトは 200～240,000, ニッケルは 200～86,000, 亜鉛は 500～120,000, 鉄は 7,300～5,800,000, マンガンは 800～3,000,000, で、それらの重金属において、他の水生植物および底生動物の濃縮係数（銅：0.5～210,000, コバルト：10～6,700, ニッケル：20～63,000, 亜鉛：30～94,000, 鉄：100～4,300,000, マンガン：3～250,000）と比較して、最も高かった。

底生動物は、水や食物に含まれる重金属を腸から吸収する。また、本研究で採取した Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は、維管束植物であり、

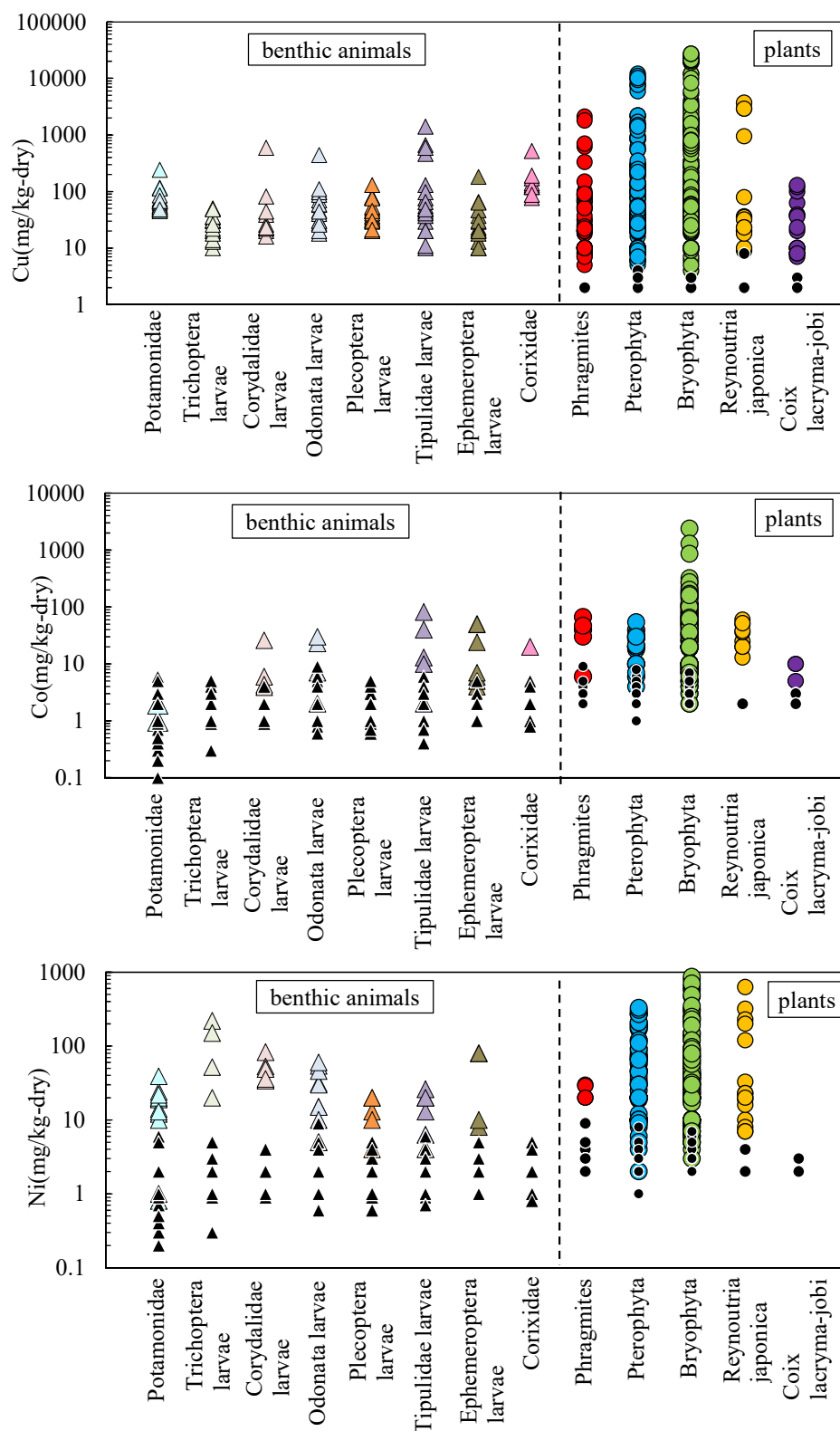


図 5-20 水生植物と底生動物の重金属濃度の比較（銅，コバルト，ニッケル）

水や土壌中の重金属の吸収は根から行なう。そのため，底生動物や維管束植物の重金属吸収経路は限定的である。一方，Bryophyta は，体のほとんどの細胞が外部と直接接し

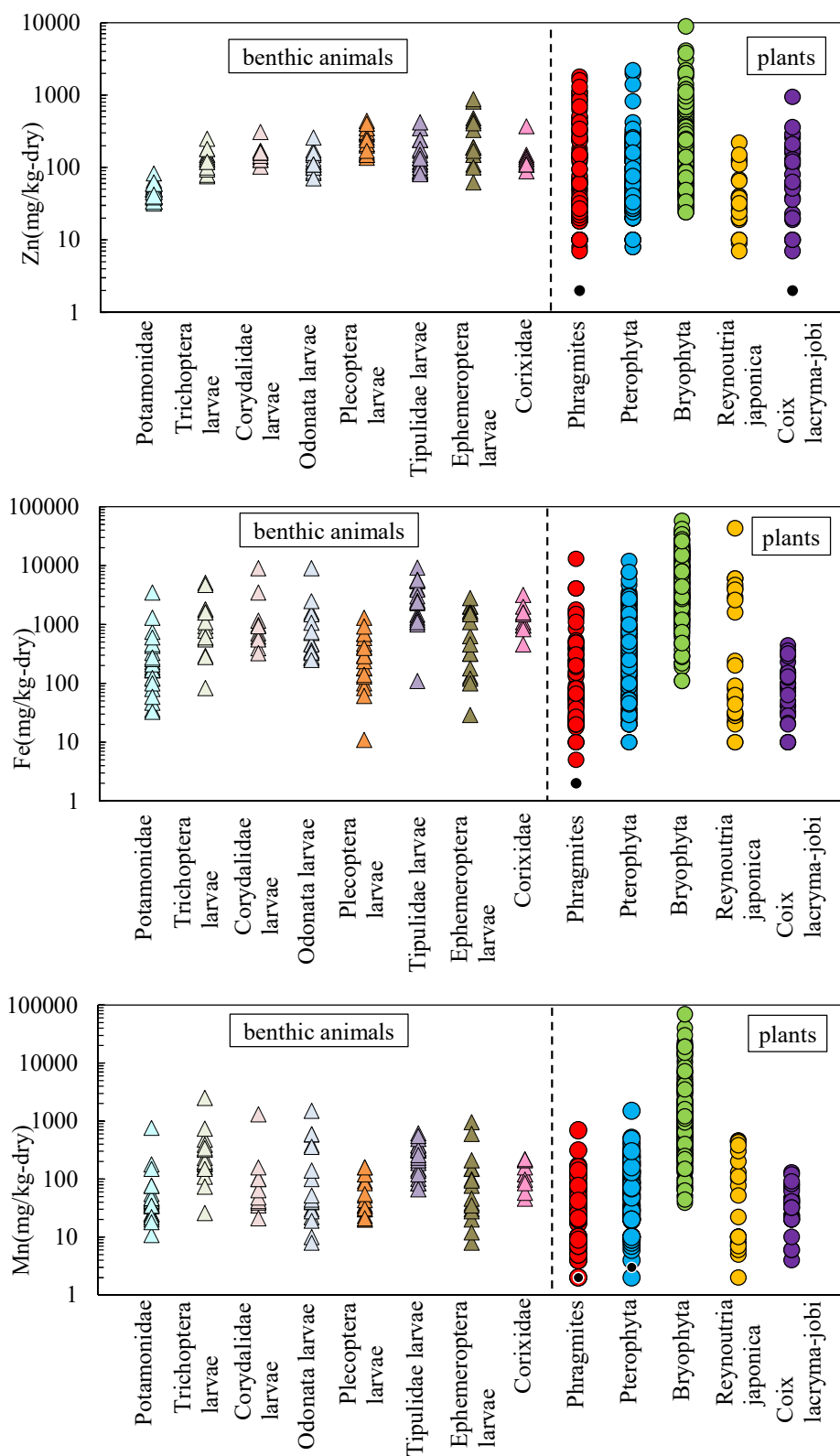


図 5-21 水生植物と底生動物の重金属濃度の比較（亜鉛，鉄，マンガン）

ているため、体の表面全体から重金属の吸収を行なう<sup>5-7)</sup>。そのため、Bryophyta の体は、底生動物や維管束植物に比べ、重金属を吸収しやすい構造になっている。また、河床に

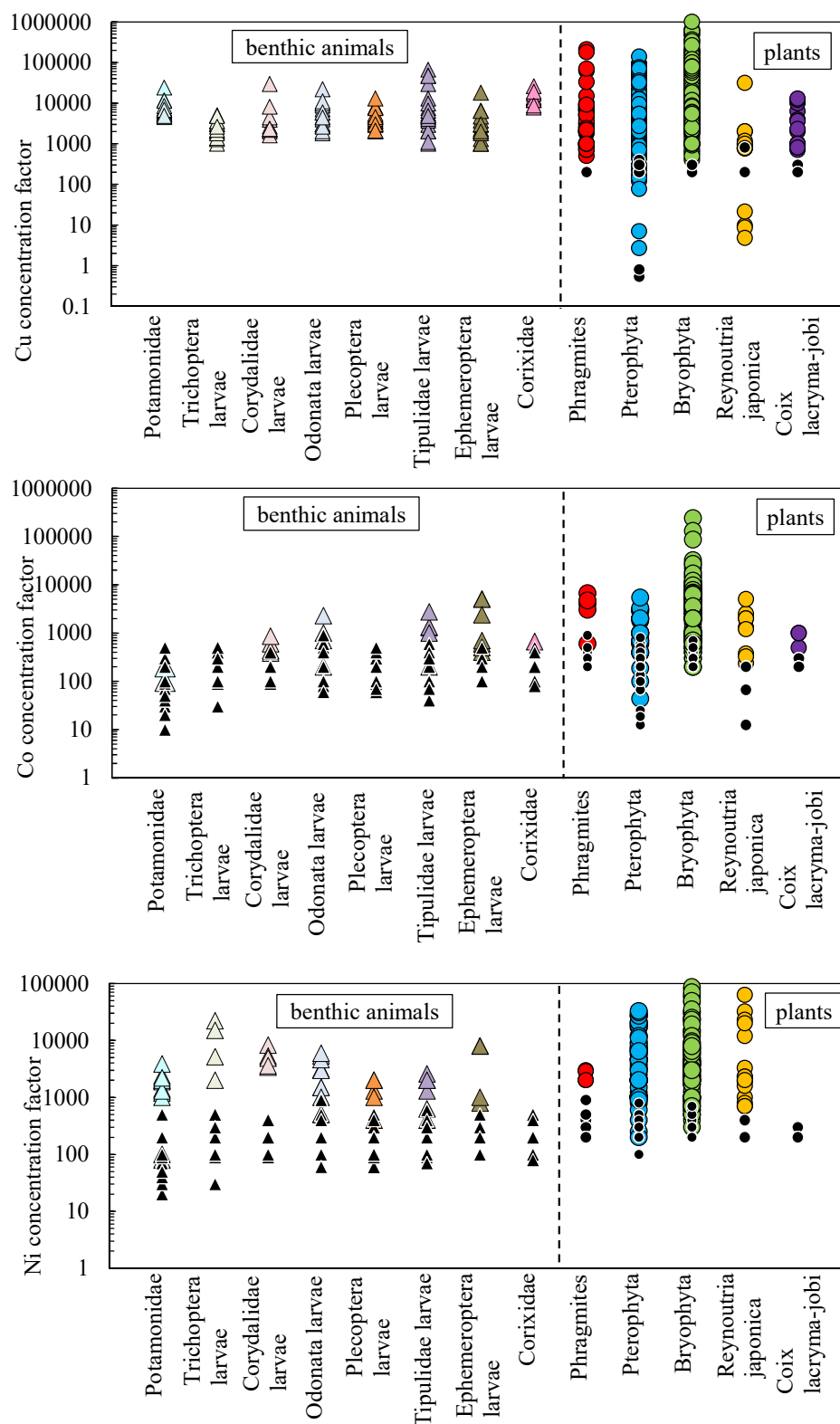


図 5-22 水生植物と底生動物の重金属の濃縮係数の比較  
(銅, コバルト, ニッケル)

生息する Bryophyta は、河川水からの重金属吸収のみならず、河川水により運ばれ、体

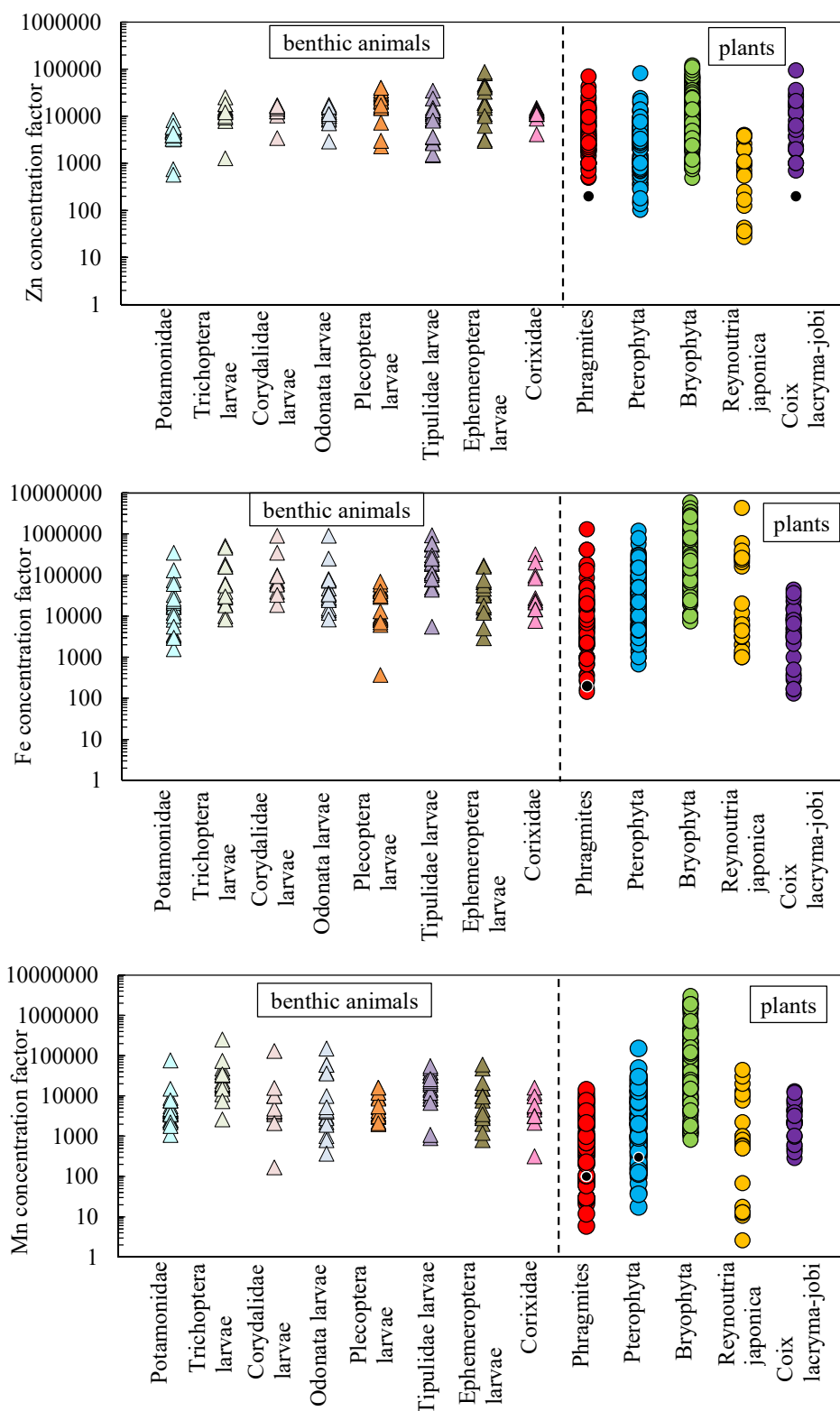


図 5-23 水生植物と底生動物の重金属の濃縮係数の比較  
(亜鉛, 鉄, マンガン)

表に堆積する土粒子からも重金属を吸収すると考えられる．そのため，高濃度の重金属

を含む岩石起源の土粒子から効率よく重金属を吸収できると考えられる。さらに、Bryophyta は、一般的に生育速度が遅い<sup>5-8)</sup>ため、底生動物や維管束植物よりも、生育に使用される重金属量が少なく、重金属が体内に蓄積しやすいと考えられる。

以上のことから、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガンについて、調査地域にみられる水生植物および底生動物のうちで、Bryophyta は、最も高い濃度、最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示したと考えられる。

## 5.11 水生植物の各部位の重金属濃度の比較

水生植物の葉、茎、根の部位別の重金属の蓄積性の違いを把握するため、各部位ごとの重金属濃度を比較する。図 5-24 に Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の部位別の重金属濃度を示す。部位は、葉、茎上部、茎中部、茎下部、根に分類した。ただし、Phragmites と Coix lacryma-jobi については、葉のデータはない。Bryophyta については部位別での分析を行っていないため除外した。図中の菱形の黒塗マーカーは、酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また、その場合の水生植物の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Phragmites の根、Pterophyta の根、Reynoutria japonica の根、Coix lacryma-jobi の根の銅濃度は、それぞれ、10~2,100 mg/kg-dry, 3~12,000 mg/kg-dry, 8~3,700 mg/kg-dry, 8~130 mg/kg-dry で、それらの水生植物の他の部位の濃度（Phragmites : 2~100 mg/kg-dry, Pterophyta : 2~830 mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 2~79 mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 2~63 mg/kg-dry）よりも高い。Phragmites, Pterophyta の銅濃度は、葉や茎より根や根茎の方が高くなるとの報告<sup>1-22), 1-25), 5-1)</sup>があり、本研究結果は既往研究と同様の結果を示した。そのため、Phragmites, Pterophyta は、銅を根に多く蓄積すると考えられる。Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi については部位別で銅濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかったため、客観的な評価はしにくい。Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は根に銅を多く蓄積する植物の可能性はある。

Phragmites の根、Pterophyta の根、Reynoutria japonica の根、Coix lacryma-jobi の根のコバルト濃度は、それぞれ、2~67 mg/kg-dry, 2~54 mg/kg-dry, 13~60 mg/kg-dry, 2~10 mg/kg-dry で、それらの水生植物の他の部位の濃度（Phragmites : 2~4 mg/kg-dry, Pterophyta : 1~30 mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 2 mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 2~3 mg/kg-dry）よりも高い。以上の結果から、Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は、コバルトを根に多く蓄積すると考えられる。なお、Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の部位別でコバルト濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかった。

Phragmites の根、Pterophyta の根、Reynoutria japonica の根のニッケル濃度は、それぞれ、2~30 mg/kg-dry, 2~310 mg/kg-dry, 4~630 mg/kg-dry で、それらの水生植物の他の



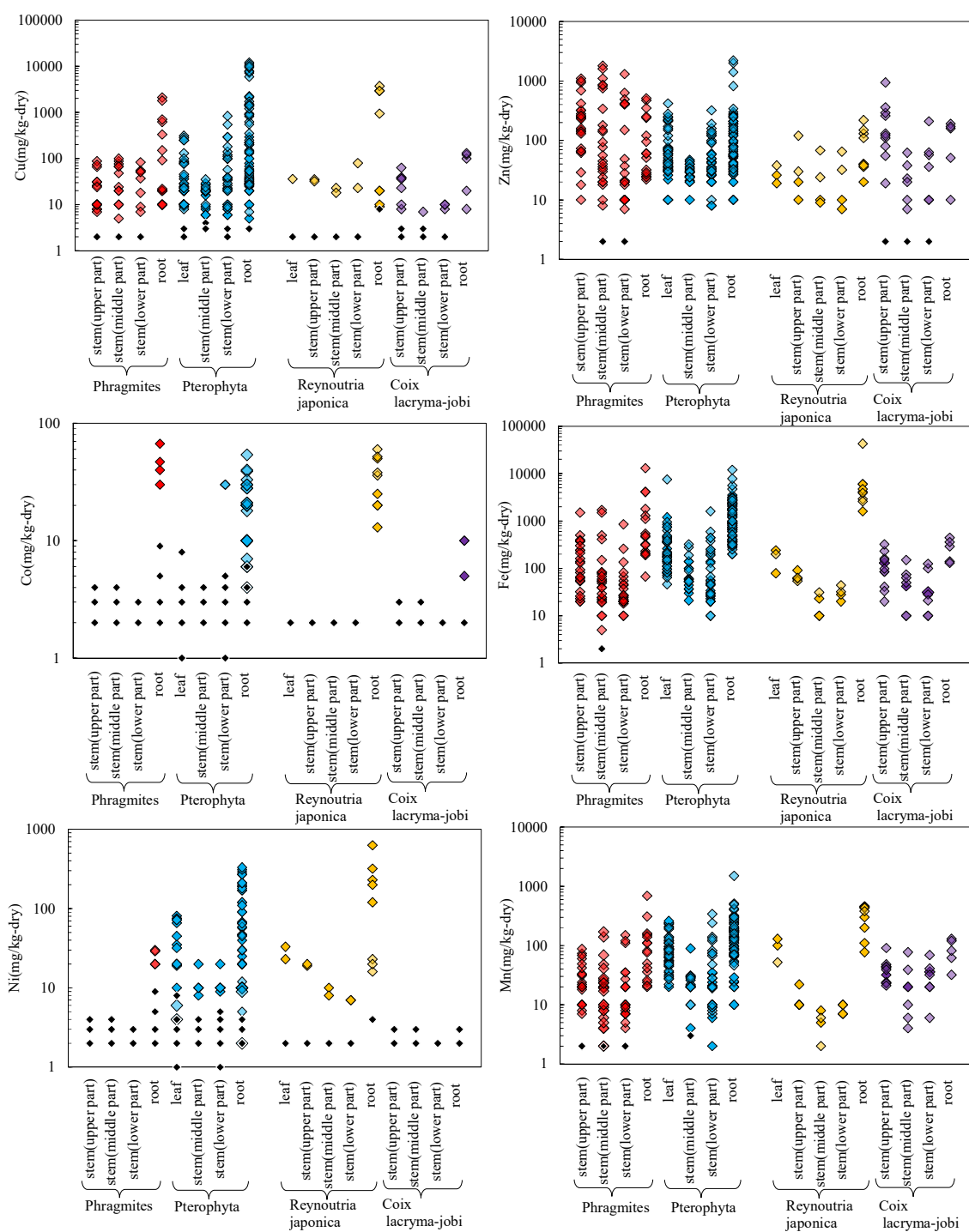


図 5-24 Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の部位別の重金属濃度

部位の濃度 (Phragmites: 2~4 mg/kg-dry, Pterophyta: 1~81 mg/kg-dry, Reynoutria japonica: 2~33 mg/kg-dry) よりも高い。Coix lacryma-jobi の根のニッケル濃度は 2~3 mg/kg-dry で、他の部位の濃度 (2~3 mg/kg-dry) と同程度であった。以上の結果から、Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica は、ニッケルを根に多く蓄積すると思われる。Coix

lacryma-jobi については、部位別の蓄積性の差異はみられなかった。なお、Phragmites, Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi の部位別でニッケル濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかった。

Pterophyta の根, Reynoutria japonica の根の亜鉛濃度は、それぞれ、10~2,000 mg/kg-dry, 20~220 mg/kg-dry で、他の部位の濃度 (Pterophyta : 8~420 mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 7~120 mg/kg-dry) よりも高い。Pterophyta の亜鉛濃度は、地上部より根の方が高くなるとの報告<sup>1-25), 1-26)</sup>があり、本研究結果は既往研究と同様の結果を示した。Reynoutria japonica については部位別で亜鉛濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかったが、以上の結果から、Pterophyta, Reynoutria japonica は、亜鉛を根に多く蓄積すると考えられる。一方、Phragmites の茎, Coix lacryma-jobi の茎の亜鉛濃度は、それぞれ、2~1,800 mg/kg-dry, 2~940 mg/kg-dry で、根の濃度 (Phragmites : 22~510 mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 10~190 mg/kg-dry) よりも高い。Phragmites, Coix lacryma-jobi については部位別で亜鉛濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかったため、客観的な評価はしにくい、Phragmites, Coix lacryma-jobi は茎に亜鉛を多く蓄積する植物の可能性はある。

Phragmites の根, Pterophyta の根, Reynoutria japonica の根, Coix lacryma-jobi の根の鉄濃度は、それぞれ、67~13,000 mg/kg-dry, 200~12,000 mg/kg-dry, 1,600~43,000 mg/kg-dry, 130~440 mg/kg-dry で、それらの水生植物の他の部位の濃度 (Phragmites : 2~1,700 mg/kg-dry, Pterophyta : 10~7,500 mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 10~240 mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 10~320 mg/kg-dry) よりも高い。Phragmites, Pterophyta の鉄濃度は、葉や茎より根や根茎の方が高くなるとの報告<sup>1-25), 5-1)</sup>があり、本研究結果は既往研究と同様の結果を示した。そのため、Phragmites, Pterophyta は、鉄を根に多く蓄積すると考えられる。Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi については部位別で鉄濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかったため、客観的な評価はしにくい、Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は根に鉄を多く蓄積する植物の可能性はある。

Phragmites の根, Pterophyta の根, Reynoutria japonica の根, Coix lacryma-jobi の根のマンガン濃度は、それぞれ、20~690 mg/kg-dry, 10~1,500 mg/kg-dry, 77~460 mg/kg-dry, 32~130 mg/kg-dry で、それらの水生植物の他の部位の濃度 (Phragmites : 2~170 mg/kg-dry, Pterophyta : 2~340 mg/kg-dry, Reynoutria japonica : 2~130 mg/kg-dry, Coix lacryma-jobi : 4~91 mg/kg-dry) よりも高い。Phragmites のマンガン濃度は、葉や茎より根の方が高くなるとの報告<sup>5-1)</sup>があり、本研究結果は既往研究と同様の結果を示した。そのため、Phragmites は、マンガン根に多く蓄積すると考えられる。Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi については部位別でマンガン濃度を比較できる既往研究結果は発見できなかったため、客観的な評価はしにくい、Pterophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi は根にマンガン根に多く蓄積する植物の可能性はある。

## 5.12 まとめ

本章では、水生植物の重金属濃度と地質条件の関係性について議論を行なった。水生植物の銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、河川水の濃度よりも高かったため、水生植物の重金属濃度は河川流域の地質条件の影響を把握するために有用であると考えられた。

*Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Coix lacryma-jobi* は、体内において、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度は相対的に低かった。*Reynoutria japonica* は、体内において、銅濃度、鉄濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、マンガン濃度は相対的に低かった。既往研究結果と本研究による水生植物の重金属濃度の比較の結果、*Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica* の体内における重金属含有量の相対的差異については、主に、地質条件等の環境条件が、それらの植物の重金属濃度自体の差異については、主に、地質条件等の環境条件や植物の分析部位、採取植物の種の違いに依存すると考えられた。一方、*Pterophyta* の鉄濃度は、地質条件が同じであるが、種の違いによる濃度の違いがなかったため、*Pterophyta* の鉄蓄積能力は 11,000mg/kg-dry 程度と推定された。*Coix lacryma-jobi* は、既往研究によるデータが発見できず、本研究による値との比較はできなかった。

*Bryophyta* の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリア、一般エリアに比べ銅鉍山エリアにおいて高く、また、調査対象とした水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示した。さらに、*Bryophyta* は、高い出現頻度および銅鉍山エリアを含む複数の地質条件での出現を示した。そのため、*Bryophyta* の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉍山の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられた。また、銅、コバルト、亜鉛、鉄について、*Bryophyta* は、調査対象としたすべての底生動物、水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示したため、*Bryophyta* の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉍山の影響を示す指標として最も有用であると考えられた。

*Bryophyta* のニッケルの濃度、濃縮係数は、銅鉍山エリア、一般エリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高く、また、調査対象とした水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示した。さらに、*Bryophyta* は、高い出現頻度および蛇紋岩エリアを含む複数の地質条件での出現が確認された。そのため、*Bryophyta* のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を反映しているとともに、ニッケルの影響を示す指標として有用であると考えられた。また、ニッケルについて、*Bryophyta* は、調査対象としたすべての底生動物、水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示したため、*Bryophyta* のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を示す指標として最も有用であると考えられた。

一方、マンガン濃度は、*Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica*, *Coix lacryma-jobi*

において、キースラガーよりもマンガン含有量が多い蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアは、他のエリアより高くなかった。そのため、それらの水生植物のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映しないと考えられた。マンガンの濃縮係数においても、*Pterophyta*, *Bryophyta*, *Coix lacryma-jobi* は、蛇紋岩エリアは他のエリアより高くなく、地質条件の影響を明瞭に反映しなかったが、*Reynoutria japonica* については、蛇紋岩エリアにおけるマンガンの濃縮係数が他のエリアよりも高く、地質条件との関係性が見られた。

水生植物の部位別の重金属濃度を比較した結果、*Phragmites* の茎と *Coix lacryma-jobi* の茎では亜鉛、*Phragmites* の根では、銅、コバルト、ニッケル、鉄、マンガン、*Pterophyta* の根と *Reynoutria japonica* の根では、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、*Coix lacryma-jobi* の根では、銅、コバルト、鉄、マンガンを、それぞれ、他の部位よりも高い濃度を示したことから、それらの部位において、それらの重金属が最も多く蓄積すると考えられた。

## 第 6 章 Bryophyta の重金属特性

### 6.1 はじめに

第 5 章では、水生植物の重金属濃度や出現頻度等を調査し、各種重金属に対する地質条件の影響を示す指標として有用な水生植物について述べた。その結果、Bryophyta は、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の影響を示す指標として有用であることがわかった。また、底生動物と比較しても、Bryophyta はそれらの重金属の影響を最もよく示すことがわかった。そのため、本章では、Bryophyta に焦点を絞り、Bryophyta の科または属レベルの種類ごとの重金属濃度や出現頻度等を調査し、Bryophyta の種類ごとの重金属濃度等と地質条件の関係性について議論する。

### 6.2 Bryophyta の重金属濃度の流域内分布

流域全体における Bryophyta の重金属濃度の分布状況について考察する。6.2 節の重金属濃度分布図において、下線数字は、Bryophyta を酸溶解したサンプルの溶液の分析値が不検出であったことを示す。また、その場合の Bryophyta の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

#### 6.2.1 銅濃度

図 6-1 に Bryophyta の銅濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta の銅濃度は、4~27,000mg/kg-dry であった。流域西部に位置する支流 C, I 合流後の紀の川本流、流域東部に位置する支流 A の下流、流域中央部に位置する支流 B の上流~中流、流域西部に位置する支流 C, 流域西部に位置する支流 D の中流~下流、流域南西に位置する支流 E の上流~中流、流域西部に位置する支流 F の上流、流域東部に位置する支流 G の下流、流域西部に位置する支流 H の上流、流域西部に位置する支流 I の下流、流域中央部に位置する支流 O の Bryophyta の銅濃度において、それぞれ、120~160mg/kg-dry, 1,800mg/kg-dry, 160~26,000mg/kg-dry, 220~1,500mg/kg-dry, 350~5,300mg/kg-dry, 180~24,000mg/kg-dry, 5,900~27,000mg/kg-dry, 160~200mg/kg-dry, 450~790mg/kg-dry, 130mg/kg-dry, 180mg/kg-dry と、流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった。

支流 A の下流、支流 B の上流、支流 C の上流、支流 D の中流、支流 E の上流、支流 F の上流には廃銅鉱山が存在する。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4,5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には銅が 100~100,000ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2,6)</sup>ことが知られている。そのため、支流 C, I 合流後の紀の川本流、支流 A~F における Bryophyta の銅濃度が高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子によるものと考えられ

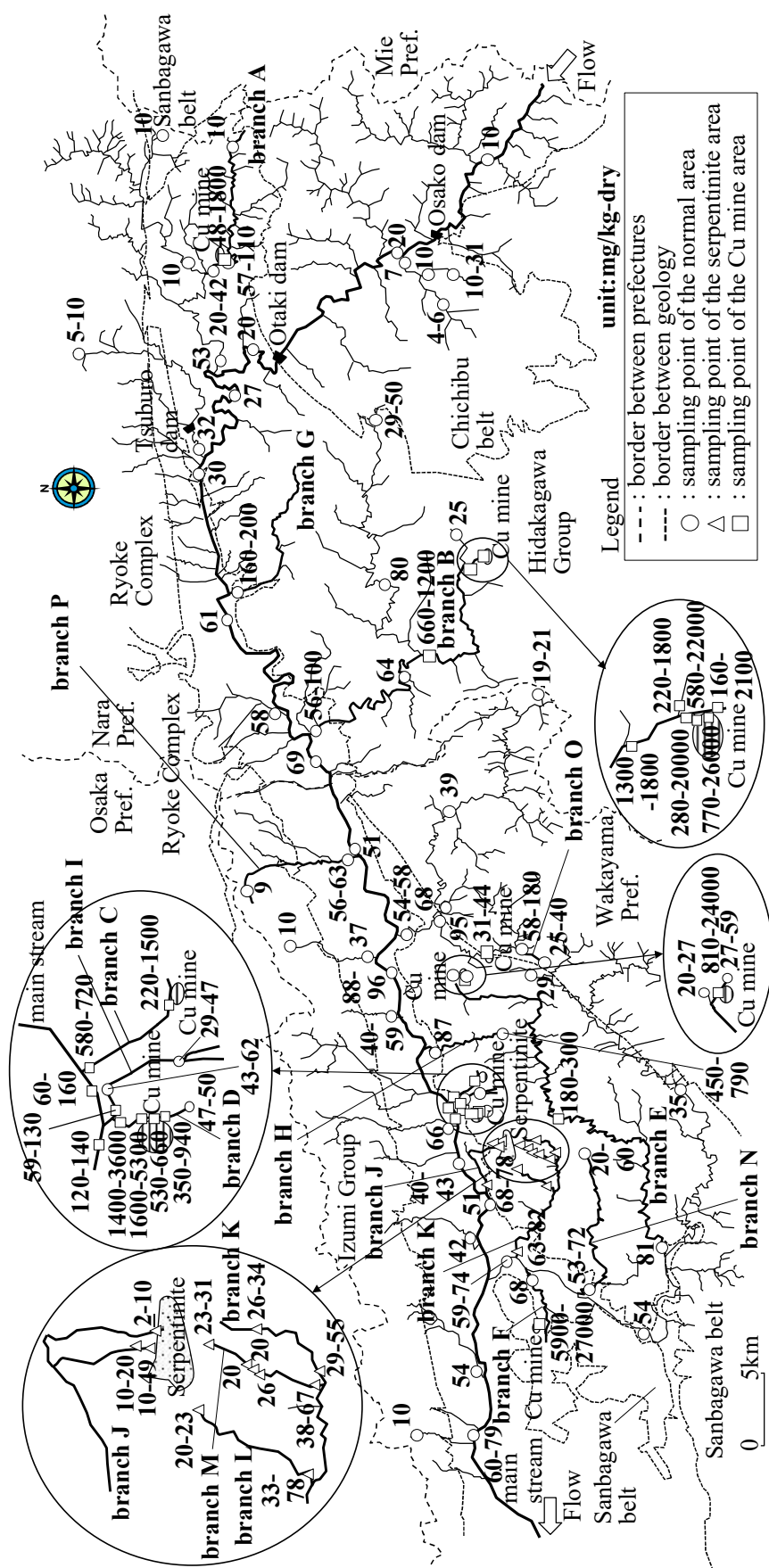


図 6-1 Bryophyta の銅濃度の流域内分布

る。また、支流 I 下流の地点は、支流 D との合流部で、流量増加時には支流 D からの逆流も考えられる現場状況であったことから、支流 I 下流の Bryophyta の銅濃度が高い原因は、支流 D の廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響と考えられる。一方、支流 G, H, O には、廃銅鉱山は存在しなかった。そのため、支流 G, H, O の Bryophyta の銅濃度が高い原因は、廃銅鉱山以外の他の要因によるものと考えられるが、現時点では不明である。

上述の Bryophyta の銅濃度が高かった地点を除いた地点の Bryophyta の銅濃度は 4～110 mg/kg-dry であった。110mg/kg-dry を示した地点は支流 A の下流で、廃銅鉱山よりも上流であった。そのため、紀の川流域における Bryophyta の銅のバックグラウンド濃度は、4～110 mg/kg-dry であると考えられる。

### 6.2.2 コバルト濃度

図 6-2 に Bryophyta のコバルト濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta のコバルト濃度は、2～2,400mg/kg-dry であった。流域中央部に位置する支流 B の上流、支流 B の下流、流域西部に位置する支流 C、流域西部に位置する支流 D の中流～下流、流域南西に位置する支流 E の上流～中流、流域西部に位置する支流 F の上流、流域東部に位置する支流 G の下流、流域西部に位置する支流 H の上流、流域西部に位置する支流 I の下流、流域西部に位置する支流 J、流域西部に位置する支流 K の下流、流域西部に位置する支流 L の下流における Bryophyta のコバルト濃度において、それぞれ、54～2,400mg/kg-dry, 65mg/kg-dry, 41～95mg/kg-dry, 25～190 mg/kg-dry, 31～120mg/kg-dry, 49～200mg/kg-dry, 35～51mg/kg-dry, 36mg/kg-dry, 50 mg/kg-dry, 38～78mg/kg-dry, 49～70mg/kg-dry, 30mg/kg-dry と、流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった。

支流 B の上流、支流 C の上流、支流 D の中流、支流 E の上流、支流 F の上流には廃銅鉱山が存在する。6.2.1 項でも述べたが、廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4,5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはコバルトが 35～2,500ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2,6)</sup>ことが知られている。そのため、支流 B～F における Bryophyta のコバルト濃度が高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子によるものと考えられる。

ただし、支流 B については、下流部で Bryophyta の高いコバルト濃度が見られたが、中流部において、Bryophyta のコバルト濃度が高くなかったことから、支流 B の中流より下流については、銅鉱山の影響を受けていないと考えられ、下流部のコバルト濃度が高い原因は、廃銅鉱山以外の他の要因によるものと考えられる。また、支流 I 下流の地点は、支流 D との合流部で、流量増加時には支流 D からの逆流も考えられる現場状況であったことから、支流 I 下流の Bryophyta のコバルト濃度が高い原因は、支流 D の廃





銅鉍山からの排水や土粒子による影響と考えられる。

一方、支流 J, K, L の上流には蛇紋岩が存在する。蛇紋岩にはニッケルやコバルトが多く含まれ<sup>3-6)</sup>、また、表 3-2 より、蛇紋岩にはコバルトが 62~94 ppm 含まれる<sup>3-6)</sup> ことが知られている。そのため、支流 J, K, L における Bryophyta のコバルト濃度が高い原因は、蛇紋岩によるものと考えられる。

廃銅鉍山の影響を受けていると考えられた支流 B~F, I において、高いコバルト濃度を示した Bryophyta のコバルト濃度は 25~2,400 mg/kg-dry、蛇紋岩の影響を受けていると考えられた支流 J~L において、高いコバルト濃度を示した Bryophyta のコバルト濃度は 30~78 mg/kg-dry であり、支流 J~L における Bryophyta のコバルト濃度よりも支流 B~F, I における Bryophyta のコバルト濃度の方が高かった。この原因としては、廃銅鉍山中の黄鉄鉍のコバルト濃度が、蛇紋岩中のコバルト濃度よりも高いことが原因と考えられる。

一方、支流 G と H には、廃銅鉍山や蛇紋岩は存在しなかった。そのため、支流 G と H の Bryophyta のコバルト濃度が高い原因は、廃銅鉍山や蛇紋岩以外の他の要因によるものと考えられるが、現時点では不明である。

上述の Bryophyta のコバルト濃度が高かった地点を除いた地点の Bryophyta のコバルト濃度は 2~20 mg/kg-dry であった。支流 I や N の下流でみられるように、廃銅鉍山や蛇紋岩が上流に存在しない地点での最高値が 20mg/kg-dry であったため、紀の川流域における Bryophyta のコバルトのバックグラウンド濃度は、2~20 mg/kg-dry であると考えられる。

### 6.2.3 ニッケル濃度

図 6-3 に Bryophyta のニッケル濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta のニッケル濃度は、2~860mg/kg-dry であった。流域中央部に位置する支流 B の上流、流域東部に位置する支流 G の下流、流域西部に位置する支流 H の上流、流域西部に位置する支流 I の下流、流域西部に位置する支流 J、流域西部に位置する支流 K、流域西部に位置する支流 L の下流、流域西部に位置する支流 M、流域南西部に位置する支流 N における Bryophyta のニッケル濃度において、それぞれ、97~190mg/kg-dry、80mg/kg-dry、78mg/kg-dry、84~91 mg/kg-dry、74~860mg/kg-dry、58~150mg/kg-dry、250mg/kg-dry、61~350mg/kg-dry、79mg/kg-dry と、流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった。

支流 B の上流には廃銅鉍山が存在する。廃銅鉍山では、多くの銅や鉄の硫化鉍物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉍山中の黄鉄鉍にはニッケルが含まれており、その濃度は 20~300ppm (=mg/kg) と比較的高い濃度であることが知られている<sup>2-6)</sup>。そのため、支流 B における Bryophyta のニッケル濃度が高い原因は、廃銅鉍山からの排水や土粒子によ

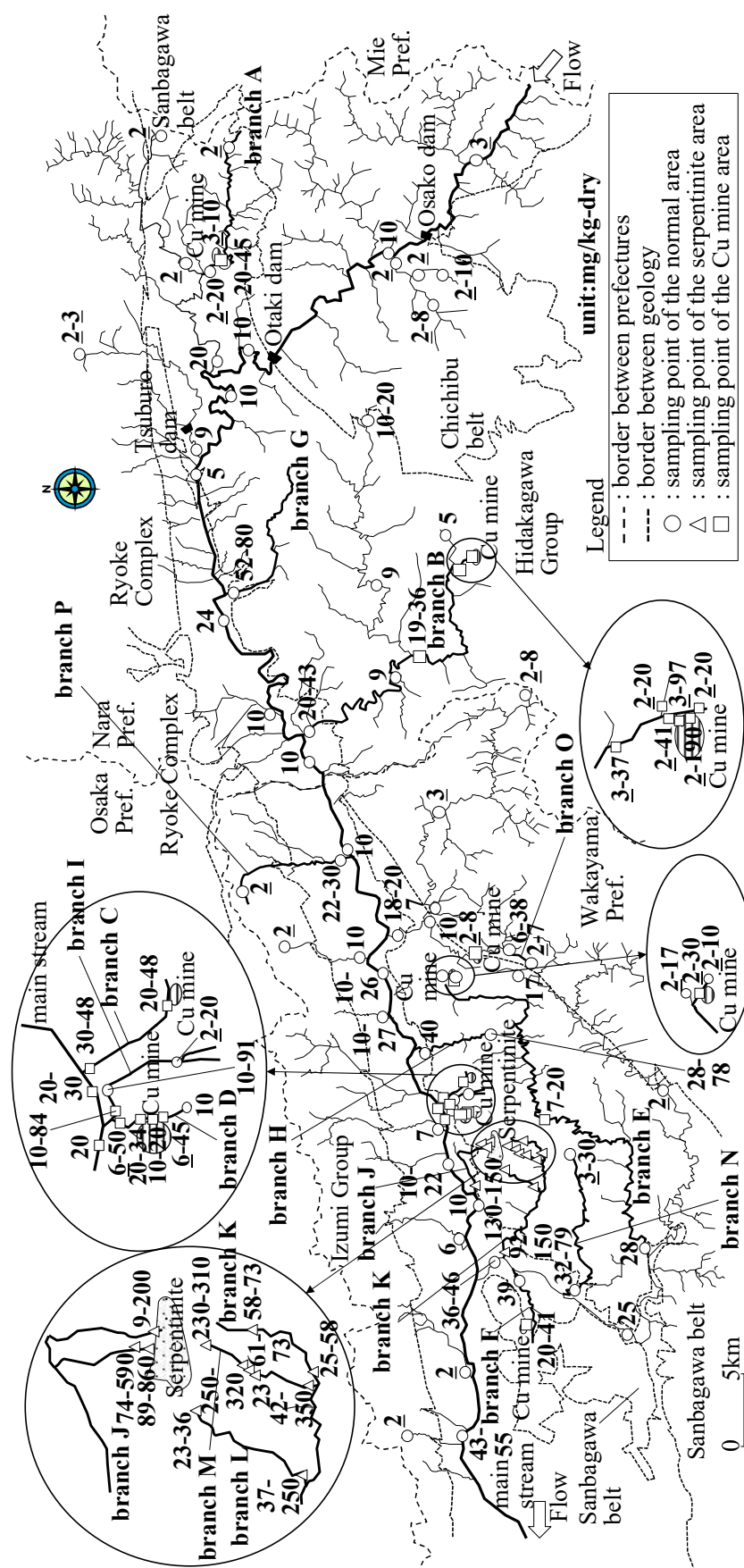


図 6-3 Bryophyta のニッケル濃度の流域内分布

るものと考えられる。一方、支流 J～M の上流には蛇紋岩が存在する。蛇紋岩にはニッケルやコバルトが多く含まれ<sup>3-6)</sup>、また、表 3-2 より、蛇紋岩にはニッケルが 1,100～2,900 ppm (=mg/kg) 含まれる<sup>3-6)</sup> ことが知られている。そのため、支流 J～M における Bryophyta のニッケル濃度が高い原因は、蛇紋岩によるものと考えられる。

廃銅鉱山の影響を受けていると考えられた支流 B において、高いニッケル濃度を示した Bryophyta のニッケル濃度は 97～190mg/kg-dry、蛇紋岩の影響を受けていると考えられた支流 J～M において、高いニッケル濃度を示した Bryophyta のニッケル濃度は 58～860 mg/kg-dry であり、支流 B における Bryophyta のニッケル濃度よりも、支流 J～M における Bryophyta のニッケル濃度の方が高かった。この原因としては、蛇紋岩中のニッケル濃度が、廃銅鉱山中の黄鉄鉱のニッケル濃度よりも高いことが原因と考えられる。

一方、支流 G～I, N には、廃銅鉱山や蛇紋岩は存在しなかった。そのため、支流 G～I, N の Bryophyta のニッケル濃度が高い原因は、廃銅鉱山や蛇紋岩以外の他の要因によるものと考えられるが、現時点では不明である。

上述の Bryophyta のニッケル濃度が高かった地点を除いた地点の Bryophyta のニッケル濃度は 2～55 mg/kg-dry であった。55mg/kg-dry を示した地点は流域の最下流で、直近に廃銅鉱山や蛇紋岩は存在しない。そのため、紀の川流域における Bryophyta のニッケルのバックグラウンド濃度は、2～55 mg/kg-dry であると考えられる。

#### 6.2.4 亜鉛濃度

図 6-4 に Bryophyta の亜鉛濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta の亜鉛濃度は、24～8,900mg/kg-dry であった。流域中央部に位置する支流 B の上流～中流、流域西部に位置する支流 C、流域西部に位置する支流 D の下流、流域南西に位置する支流 E の上流、流域西部に位置する支流 F の上流、流域東部に位置する支流 G の下流、流域西部に位置する支流 H の上流、流域西部に位置する支流 I の下流の Bryophyta の亜鉛濃度において、それぞれ、460～8,900mg/kg-dry、530～660mg/kg-dry、460～800mg/kg-dry、550mg/kg-dry、1,200mg/kg-dry、620～720mg/kg-dry、680～1,100mg/kg-dry、470～740mg/kg-dry と、流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった。

支流 B の上流、支流 C の上流、支流 D の中流、支流 E の上流、支流 F の上流には廃銅鉱山が存在する。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には亜鉛が含まれており、その濃度は 100～25,000ppm (=mg/kg) と高い濃度であることが知られている<sup>2-6)</sup>。そのため、支流 B～F における Bryophyta の亜鉛濃度が高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子によるものと考えられる。また、支流 I 下流の地点は、支流 D との合流部で、流量増加時には支流 D からの逆流も考えられる現場状況であったことから、支流 I 下流の Bryophyta の亜鉛濃度が高い原因は、支流 D の廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響と考えられる。一方、支流 G, H には、

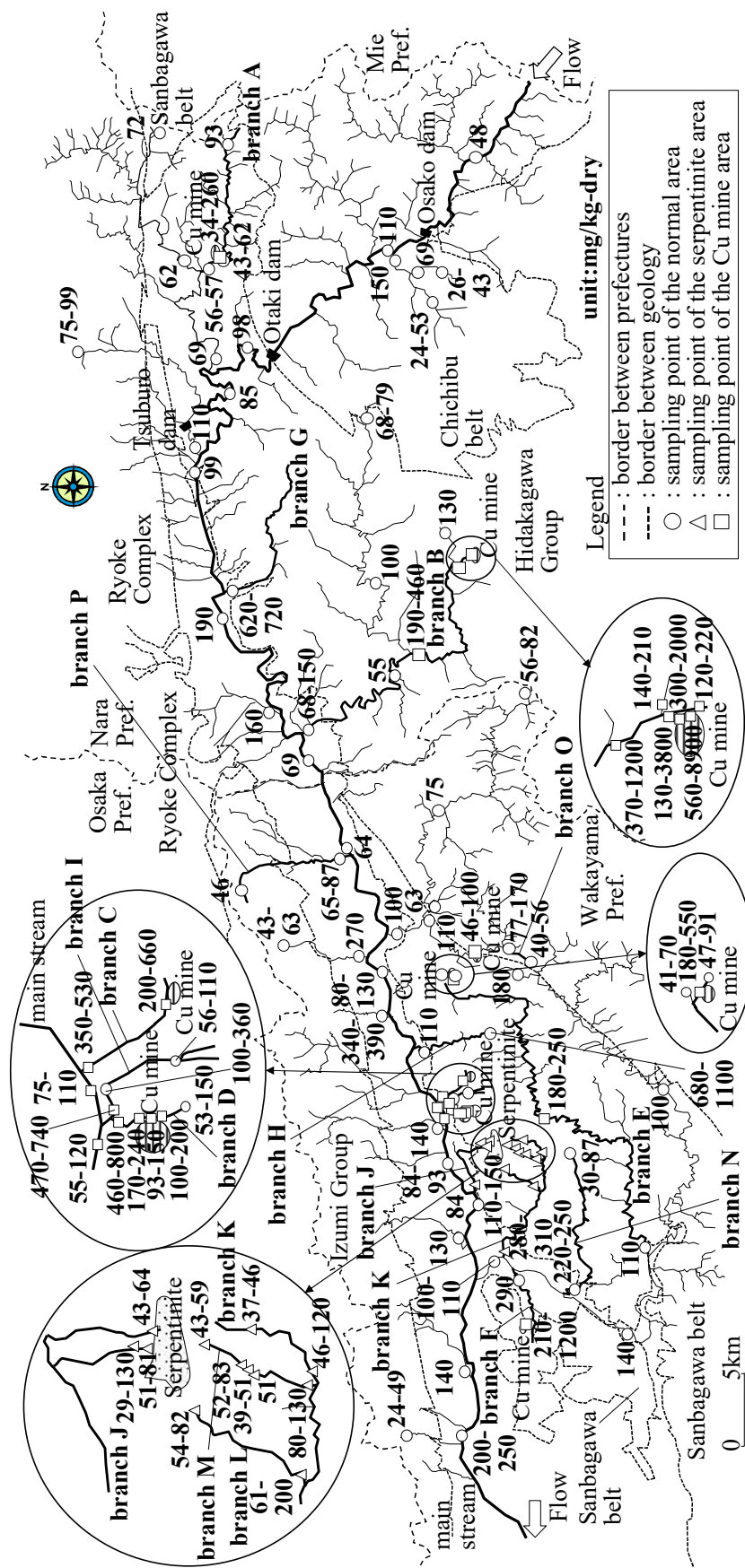


図 6-4 Bryophyta の亜鉛濃度の流域内分布

廃銅鉱山は存在しなかった。そのため、支流 G, H の Bryophyta の亜鉛濃度が高い原因は、廃銅鉱山以外の他の要因によるものと考えられるが、現時点では不明である。

上述の Bryophyta の亜鉛濃度が高かった地点を除いた地点の Bryophyta の亜鉛濃度は 24~390 mg/kg-dry であった。390mg/kg-dry を示した地点は流域中央部の廃銅鉱山が存在しない河川であった。そのため、紀の川流域における Bryophyta の亜鉛のバックグラウンド濃度は、24~390 mg/kg-dry であると考えられる。

#### 6.2.5 鉄濃度

図 6-5 に Bryophyta の鉄濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta の鉄濃度は、220~58,000mg/kg-dry であった。流域中央部に位置する支流 B の上流~中流、流域西部に位置する支流 D の下流、流域南西部に位置する支流 N、流域中央部に位置する支流 P の下流の Bryophyta の鉄濃度において、それぞれ、27,000~37,000mg/kg-dry, 28,000~58,000mg/kg-dry, 26,000mg/kg-dry, 27,000~34,000mg/kg-dry と、流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった。

支流 B の上流、支流 D の中流には廃銅鉱山が存在する。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する。また、黄鉄鉱には 41.72% (417,200mg/kg) の鉄が含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があり、高い濃度である。そのため、支流 B, D における Bryophyta の鉄濃度が高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子によるものと考えられる。一方、支流 N, P には、廃銅鉱山は存在しなかった。また、支流 N については、Bryophyta のニッケル濃度も高く、蛇紋岩以外の何らかの要因が原因と考えられた。そのため、支流 N, P の Bryophyta の鉄濃度が高い原因は、廃銅鉱山や蛇紋岩以外の他の要因によるものと考えられるが、現時点では不明である。

上述の Bryophyta の鉄濃度が高かった地点を除いた地点の Bryophyta の鉄濃度は 220~23,000 mg/kg-dry であった。23,000mg/kg-dry を示した地点は支流 A の下流で、廃銅鉱山よりも上流であった。そのため、紀の川流域における Bryophyta の鉄のバックグラウンド濃度は、220~23,000 mg/kg-dry であると考えられる。

#### 6.2.6 マンガン濃度

図 6-6 に Bryophyta のマンガン濃度の流域内分布を示す。流域全体における Bryophyta のマンガン濃度は、39~69,000mg/kg-dry であった。流域北東部の支流で、Bryophyta のマンガン濃度が 69,000mg/kg-dry と、流域内で最も高い値を示す地点があった。この地点より上流には、廃銅鉱山や蛇紋岩は存在しない。また、流域中央部に位置する支流 B の上流~下流、流域西部に位置する支流 K の下流の Bryophyta のマンガン濃度において、それぞれ、30,000~40,000mg/kg-dry, 23,000mg/kg-dry と、最高地点に次いで、Bryophyta のマンガン濃度の高い地点があった。支流 B の上流には廃銅鉱山が存在し、支流 K の





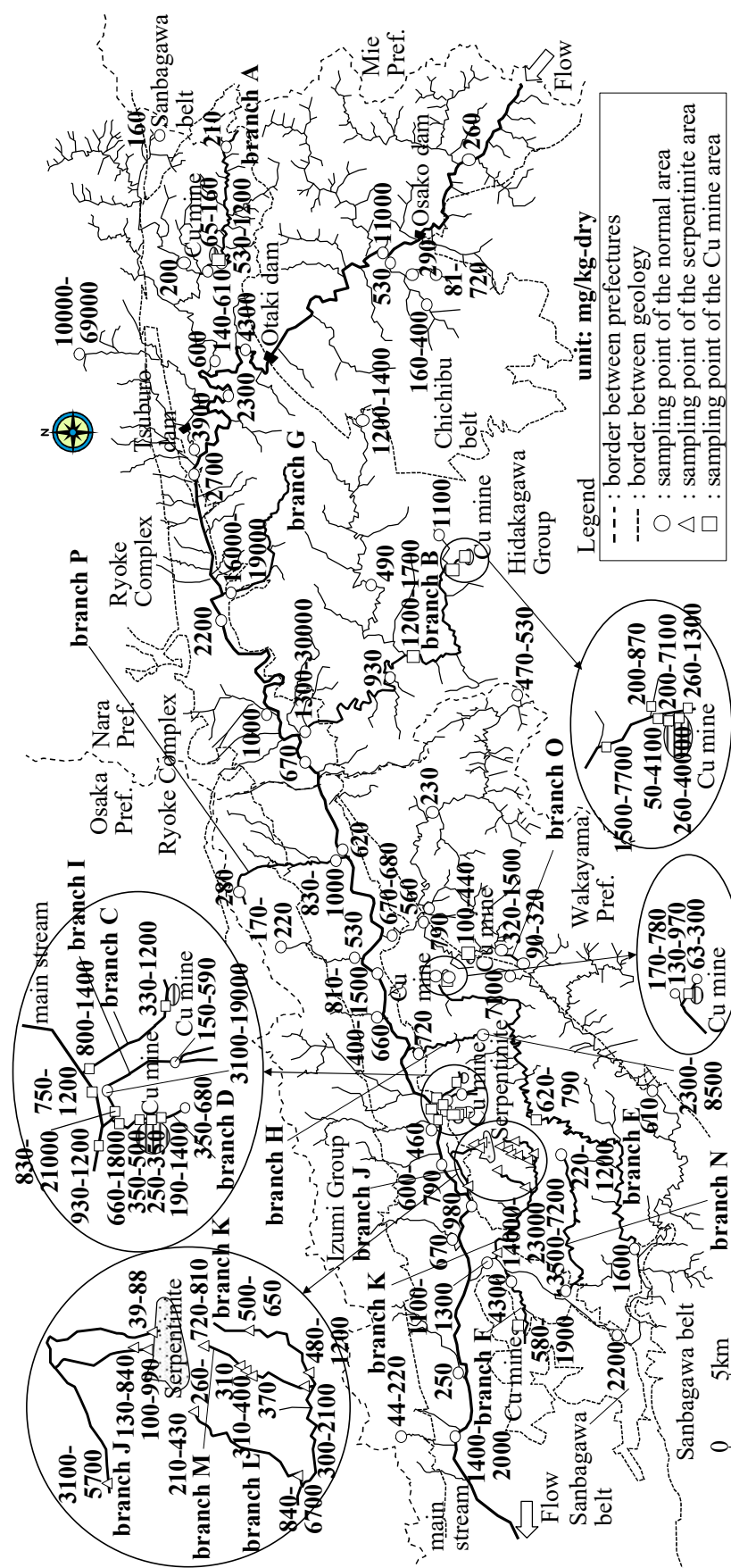


図 6-6 Bryophyta のマンガン濃度の流域内分布

上流には蛇紋岩が存在する。表 3-2 より、紀の川流域の銅鉍山中の黄鉄鉍にはマンガンが 10~450ppm (=mg/kg)<sup>2-6)</sup>、蛇紋岩にはマンガンが 500~1,000 ppm (=mg/kg)<sup>3-6)</sup> 含まれることが知られており、この結果から、蛇紋岩の方が黄鉄鉍よりもマンガンの含有量が多い。それにもかかわらず、蛇紋岩が存在する支流 K の方が、銅鉍山が存在する支流 B よりも、Bryophyta のマンガン濃度は低い。また、4.8.6 項、5.8.6 項においても、底生動物や水生植物のマンガン濃度と地質条件との明瞭な関係はみられないことが示唆された。これらのことから、Bryophyta のマンガン濃度の流域内分布からも、地質条件との明瞭な関係がみられなかった。そのため、Bryophyta のマンガン濃度のバックグラウンド濃度についても不明である。

### 6.3 各種 Bryophyta の出現頻度の比較

5.4 節において、Bryophyta の種の違いにより、重金属含有量が変化することが示唆された。また、例えば、図 6-1 の支流 B の上流において、Bryophyta の銅濃度が 280~20,000mg/kg-dry と広い濃度範囲を示す地点があるが、この数値は 2 種類の Bryophyta のデータである。そして、支流 D の上流において、Bryophyta の銅濃度が 47~50mg/kg-dry と同程度の濃度を示す地点があるが、この数値は 1 種類の Bryophyta のデータである。これらのことから、Bryophyta の種類の違いによる重金属濃度の差異があると同時に、各種パラメーターも異なることが考えられる。そのため、本節では、採取した Bryophyta を科または属レベルで分類し、その分類毎の出現頻度を比較する。

図 6-7 に、Bryophyta の種類別の出現地点数を示す。Bryophyta の出現頻度調査は、2014 年 2 月~2016 年 4 月の間で実施した。Bryophyta の採取は、のべ 101 地点で実施した。採取した Bryophyta の種類は、Pottiaceae (センボンゴケ科)、Brachytheciaceae (アオ

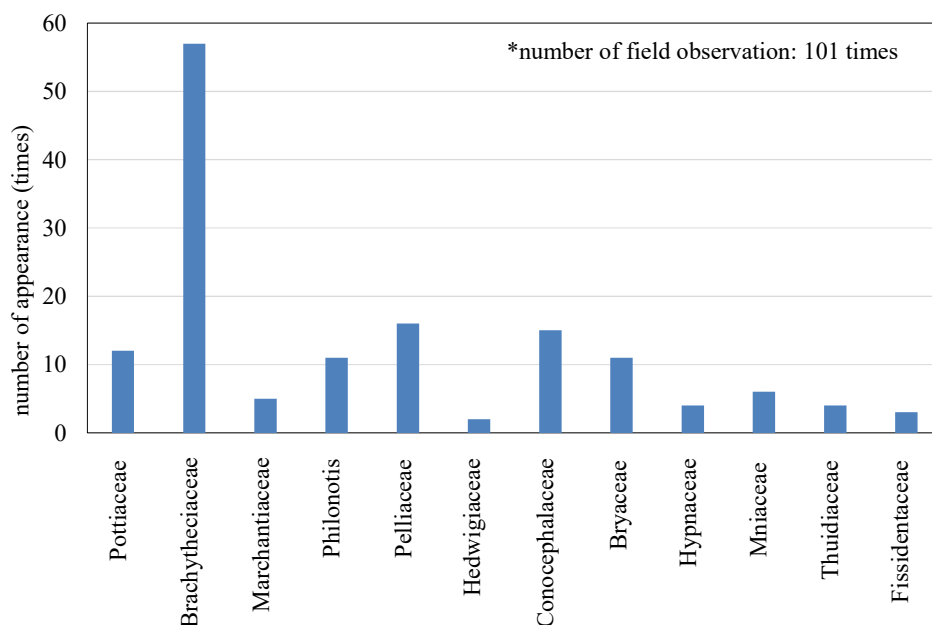


図 6-7 各種 Bryophyta の採取地点数



ギヌゴケ科), Marchantiaceae (ゼニゴケ科), Philonotis (サワゴケ属), Pelliaceae (ミズゼニゴケ科), Hedwigiaceae (ヒジキゴケ科), Conocephalaceae (ジャゴケ科), Bryaceae (ハリガネゴケ科), Hypnaceae (ハイゴケ科), Mniaceae (チョウチンゴケ科), Thuidiaceae (シノブゴケ科), Fissidentaceae (ホウオウゴケ科) の 12 種類である。

101 地点における Bryophyta の採取の結果, Pottiaceae は 12 地点, Brachytheciaceae は 57 地点, Marchantiaceae は 5 地点, Philonotis は 11 地点, Pelliaceae は 16 地点, Hedwigiaceae は 2 地点, Conocephalaceae は 15 地点, Bryaceae は 11 地点, Hypnaceae は 4 地点, Mniaceae は 6 地点, Thuidiaceae は 4 地点, Fissidentaceae は 3 地点で採取された。そのため, Brachytheciaceae は出現頻度が高く, Marchantiaceae, Hedwigiaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は出現頻度が低いことがわかった。

#### 6.4 各種 Bryophyta の出現頻度と地質条件の関係

図 6-8 に, 図 6-7 で示した Bryophyta の出現地点数を地質条件別に示す。地質条件の分類は, 3.3 節, 4.3 節, 5.3 節と同様に, 蛇紋岩エリア, 銅鉱山エリア, 一般エリアの 3 つに分類した。また, 図 6-1~6-6 に, Bryophyta を採取した地点の地質条件分類を示す。

Pottiaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 1 地点, 銅鉱山エリアで 10 地点, 一般エリアで 1 地点であった。Brachytheciaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 9 地点, 銅鉱山エリアで 8 地点, 一般エリアで 40 地点であった。Marchantiaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 0 地点, 銅鉱山エリアで 3 地点, 一般エリアで 2 地点であった。Philonotis の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 0 地点, 銅鉱山エリアで 3 地点, 一般エリアで 8 地点であった。Pelliaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 5 地点, 銅鉱山エリアで 3 地点, 一般エリアで 8 地点であった。Hedwigiaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 1 地点, 銅鉱山エリアで 1 地点, 一般エリアで 1 地点であった。Conocephalaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 4 地点, 銅鉱山エリアで 7 地点, 一般エリアで 4 地点であった。Bryaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 1 地点, 銅鉱山エリアで 1 地点, 一般エリアで 10 地点であった。Hypnaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 1 地点, 銅鉱山エリアで 1 地点, 一般エリアで 3 地点であった。Mniaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 0 地点, 銅鉱山エリアで 0 地点, 一般エリアで 6 地点であった。Thuidiaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 0 地点, 銅鉱山エリアで 0 地点, 一般エリアで 4 地点であった。Fissidentaceae の採取地点数は, 蛇紋岩エリアで 0 地点, 銅鉱山エリアで 0 地点, 一般エリアで 3 地点であった。

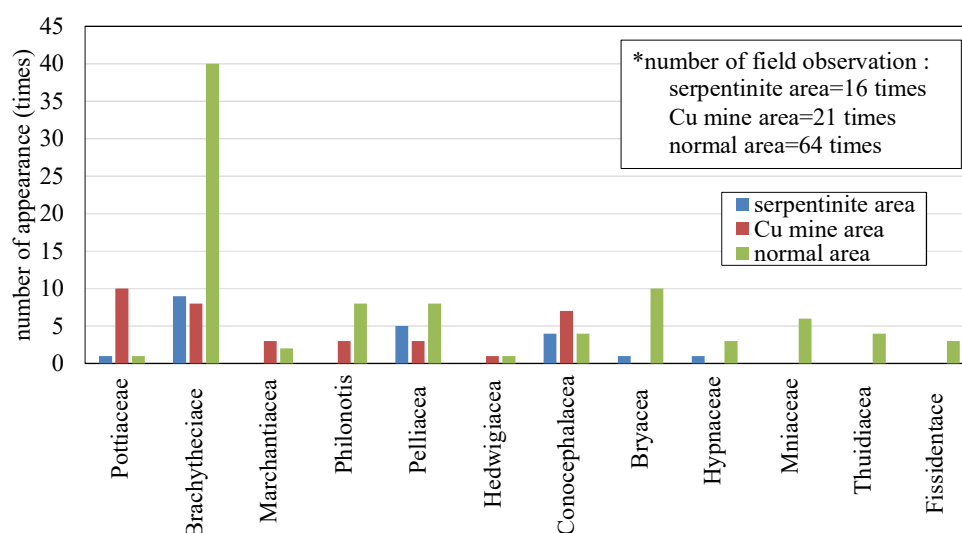


図 6-8 地質条件別の各種 Bryophyta の採取地点数

銅鉾山エリアで 1 地点、一般エリアで 1 地点であった。Conocephalaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 4 地点、銅鉾山エリアで 7 地点、一般エリアで 4 地点であった。Bryaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 1 地点、銅鉾山エリアで 0 地点、一般エリアで 10 地点であった。Hypnaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 1 地点、銅鉾山エリアで 0 地点、一般エリアで 3 地点であった。Mniaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉾山エリアで 0 地点、一般エリアで 6 地点であった。Thuidiaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉾山エリアで 0 地点、一般エリアで 4 地点であった。Fissidentaceae の採取地点数は、蛇紋岩エリアで 0 地点、銅鉾山エリアで 0 地点、一般エリアで 3 地点であった。

以上の結果から、Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae は 3 つのエリアすべてで採取された。そのため、これらの Bryophyta は、様々な地質条件に対応して生息すると考えられる。また、地質条件毎で各 Bryophyta の採取地点数を比較すると、銅鉾山エリアにおいては Pottiaceae が、蛇紋岩エリアと一般エリアにおいては Brachytheciaceae の採取地点数が最も多かった。

次に、図 6-8 に示した地質条件別の各 Bryophyta の出現地点数を、各地質条件における Bryophyta の採取地点数（蛇紋岩エリア：16 地点、銅鉾山エリア：21 地点、一般エリア：64 地点）で除した時の割合（以下、出現率と表す）を表 6-1 に示す。Pottiaceae の蛇紋岩エリア、銅鉾山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、6.3%、47.6%、1.6%であり、銅鉾山エリアにおいて高い出現率を示した。Brachytheciaceae の蛇紋岩エリア、銅鉾山エリア、一般エリアにおける出現率は、それぞれ、56.3%、38.1%、62.5%であり、すべてのエリアで高い出現率を示した。その他の Bryophyta については、出現率が 0.0%~33.3%で、すべてのエリアにおいて高くなかった。

以上の結果から、Pottiaceae は銅鉾山エリアに特化して生息し、Brachytheciaceae は地質条件に関係なく、概ね幅広く生息すると考えられる。また、鉾山跡周辺の土壌や寺の銅葺きの屋根の下といった銅が多量に存在する地域に特異的に生息する Bryophyta は「銅ゴケ」と呼ばれ、その一種である Scopelophila cataractae は Pottiaceae に属することが知られている<sup>1-21)</sup>ことから、採取した Pottiaceae の Bryophyta は銅ゴケの可能性があ

表 6-1 各種 Bryophyta の地質条件別の出現率

	Pottiaceae	Brachytheciaceae	Marchantiaceae	Philonotis	Pelliaceae	Hedwigiaceae
serpentinite area	6.3	56.3	0.0	0.0	31.3	0.0
Cu mine area	47.6	38.1	14.3	14.3	14.3	4.8
normal area	1.6	62.5	3.1	12.5	12.5	1.6
	Conocephalaceae	Bryaceae	Hypnaceae	Mniaceae	Thuidiaceae	Fissidentaceae
serpentinite area	25.0	6.3	6.3	0.0	0.0	0.0
Cu mine area	33.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
normal area	6.3	15.6	4.7	9.4	6.3	4.7

unit : %

る.

## 6.5 各種 Bryophyta の重金属濃度特性

図 6-9 に各種 Bryophyta の重金属濃度を示す. なお, 三角の白抜きマーカーは, Bryophyta を酸溶解し, ろ過した後の溶液の分析結果が不検出であったことを示す. また, その場合の Bryophyta の重金属濃度は, 溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した.

Pottiaceae は, 銅濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度, マンガン濃度が相対的に高く, コバルト濃度, ニッケル濃度が相対的に低かった. 表 6-2 に既往研究による各種 Bryophyta の重金属濃度を示す. Pottiaceae の重金属濃度は, 参考文献 1-30) では, ニッケル濃度, 鉄濃度が相対的に高く, 銅濃度, 亜鉛濃度, マンガン濃度は相対的に低く, コバルト濃度は文献値が得られなかった. また, 参考文献 1-31) では, 銅濃度, 鉄濃度が相対的に高く, 亜鉛濃度は相対的に低く, コバルト濃度, ニッケル濃度, マンガン濃度は文献値が得られなかった. 以上の結果から, Pottiaceae の体内に含まれる重金属濃度の相対的な関係については, 本研究と既往研究で異なる傾向を示した.

参考文献 1-30) は蛇紋岩が存在する地域で, 表 3-2 より, 蛇紋岩は銅や亜鉛の含有量は低く, ニッケルは多く含まれる. 参考文献 1-31) の研究対象地は, Bryophyta が付着する岩盤に銅と鉄が多く含まれ, 亜鉛の含有量は少ない. 本研究対象地は廃銅鉱山と蛇紋岩が存在し, 表 3-2 より, 廃銅鉱山中の黄鉄鉱の重金属の含有量を相対的に比較すると, 銅, 亜鉛が相対的に多く, ニッケルは相対的に少ない. また, 鉄は, 黄鉄鉱には 41.72% (417,200mg/kg) 含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があるため相対的に多い. これらのことから, 既往研究と本研究の Pottiaceae の銅, ニッケル, 亜鉛, 鉄の相対的な濃度の違いは, 調査対象地の地質条件の違いが考えられる. 一方, 参考文献 1-30) の Pottiaceae の相対的なマンガン濃度と本研究の Pottiaceae の相対的なマンガン濃度との差異については, 表 3-2 より, 蛇紋岩の方が廃銅鉱山中の黄鉄鉱よりもマンガン含有量が多かったが, 既往研究による値の方が本研究より低かったため, 原因については不明である.

Bryaceae, Hypnaceae は, 鉄濃度, マンガン濃度が相対的に高く, 銅濃度, コバルト濃度, ニッケル濃度, 亜鉛濃度が相対的に低かった. 表 6-2 より, 既往研究における Bryaceae の重金属濃度は, 参考文献 5-3) では, 銅濃度, 亜鉛濃度, 鉄濃度が相対的に高く, コバルト濃度, ニッケル濃度, マンガン濃度は相対的に低かった. 参考文献 1-30) では, 鉄濃度が相対的に高く, 銅濃度, ニッケル濃度, 亜鉛濃度, マンガン濃度は相対的に低く, コバルト濃度は文献値が得られなかった. 参考文献 1-31) では, 銅濃度, 鉄濃度が相対的に高く, 亜鉛濃度は相対的に低く, コバルト濃度, ニッケル濃度, マンガン濃度は文献値が得られなかった. 以上の結果から, Bryaceae の体内に含まれる重金属濃度の相対的な関係については, 本研究と既往研究で異なる傾向を示した.

参考文献 5-3) は銅鉱山跡周辺の沢やずり山であり, 表 3-2 より, 黄鉄鉱の銅や亜鉛

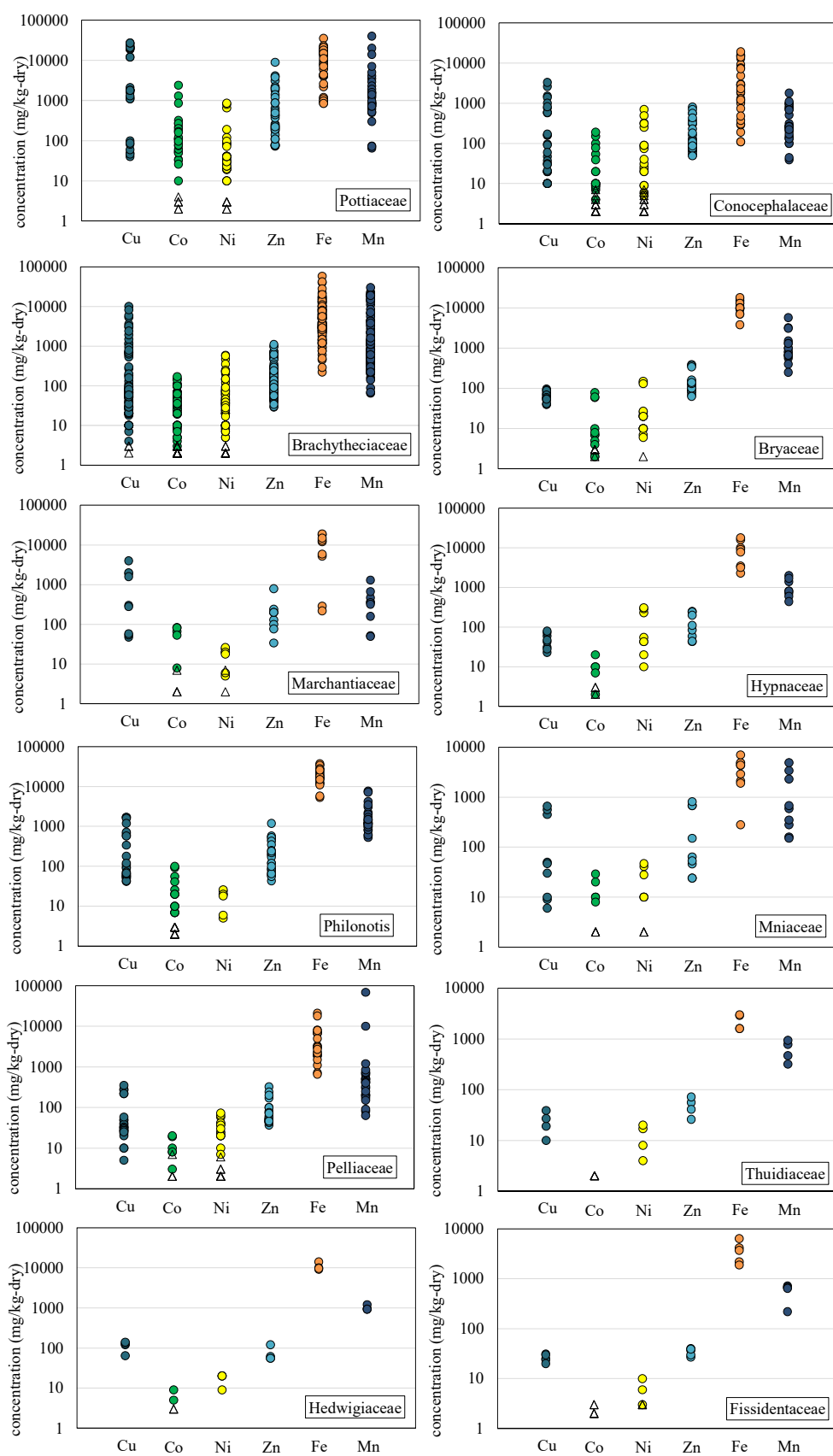


図 6-9 各種 Bryophyta の重金属濃度

表 6-2 各種 Bryophyta の重金属濃度の文献値

unit : mg/kg-dry

	Cu	Co	Ni	Zn	Fe	Mn	reference No.
Pottiaceae	15.3	no data	363.0	12.8	2270	85.5	1-30)
	100-26,000	no data	no data	50-530	3,300-176,000	no data	1-31)
Bryaceae	62.9-21,700	3.1-38.5	1.9-28.9	38.5-1,340	93.6-6,700	3.3-193	5-3)
	13.9	no data	7.3	27.9	1044	81.7	1-30)
	6,300-11,000	no data	no data	220-320	5,300-35,000	no data	1-31)
Hypnaceae	7.1	no data	66.4	17.2	1077	76.7	1-30)
Mosses excluding Bryaceae	5.2-882	0.1-2.0	0.3-3.4	7.7-65.1	91.6-4,434	3.9-38.3	5-3)
Liverworts	62.0-663	1.0-2.7	0.7-3.2	19.1-43.3	120-4,617	3.0-22.8	5-3)

の含有量が多い。参考文献 1-30) は花崗岩地域で蛇紋岩や銅鉍山の影響はない。参考文献 1-31) の研究対象地は、Bryophyta が付着する岩盤に銅が多く含まれていた。本研究で採取された Bryaceae は、6.4 節より、銅や亜鉛を多く含む黄鉄鉍が存在する銅鉍山エリアで採取されなかった。これらのことから、既往研究と本研究の Bryaceae の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の相対的な濃度の違いは、調査対象地の地質条件の違いが原因と考えられる。一方、参考文献 1-30)、5-3) の Bryaceae の相対的なマンガン濃度と本研究の Bryaceae の相対的なマンガン濃度との差異については、表 3-2 より、蛇紋岩、廃銅鉍山中の黄鉄鉍ともに、相対的にマンガン含有量は多くなく、また、本研究では銅鉍山エリアにて Bryaceae が採取されなかったため、蛇紋岩や廃銅鉍山以外の何らかの要因によるものと考えられるが原因は不明である。

既往研究による Hypnaceae の重金属濃度は、鉄濃度が相対的に高く、銅濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、マンガン濃度は相対的に低く、コバルト濃度は文献値が得られなかった。そのため、Hypnaceae の体内に含まれる重金属濃度の相対的な関係については、本研究と既往研究で異なる傾向を示した。既往研究対象地は蛇紋岩が存在する地域で、表 3-2 より、蛇紋岩中のマンガンは相対的にマンガン含有量が多くない。また、6.4 節より、本研究においても蛇紋岩エリアで Hypnaceae は採取されているが、一般エリアでも採取されている。そのため、蛇紋岩以外の何らかの要因によるものと考えられるが原因は不明である。

Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Mniaceae は、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度が相対的に低かった。Pelliaaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度が相対的に低かった。Conocephalaceae の銅濃度、鉄濃度、マンガン濃度は相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度は相対的に低かった。これらの Bryophyta の既往研究によるデータは個別では発見できなかったため、蘚類である Bryophyta (Brachytheciaceae, Philonotis,

Mniaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae) は, 表 6-2 の Bryaceae 以外の蘚類のデータと比較する. また, 苔類である Bryophyta (Marchantiaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae) は, 表 6-2 の苔類のデータと比較する. なお, 既往研究における Bryaceae 以外の蘚類および苔類の Bryophyta には, 本研究において採取した上記の蘚類および苔類の Bryophyta は含まれていない.

既往研究による Bryaceae 以外の蘚類と苔類の重金属濃度は, 銅濃度, 鉄濃度が相対的に高く, コバルト濃度, ニッケル濃度, 亜鉛濃度, マンガン濃度は相対的に低かった. そのため, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Mniaceae, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae, Conocephalaceae の体内に含まれる重金属濃度の相対的な関係については, 本研究と既往研究で異なる傾向を示した.

既往研究による調査対象地は銅鉍山跡周辺の沢やずり山である. 6.4 節より, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae は蛇紋岩エリア, 銅鉍山エリア, 一般エリアにて, Philonotis, Hedwigiaceae, Marchantiaceae は銅鉍山エリアと一般エリアにて, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は一般エリアのみで採取された. また, 既往研究において採取した Bryophyta は, Brachytheciaceae, Philonotis, Mniaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae 以外の蘚類および Marchantiaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae 以外の苔類であった. これらのことから, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Mniaceae, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae, Conocephalaceae の相対的な重金属濃度の差異が既往研究と本研究で異なる原因は, 調査対象地の地質条件や採取した Bryophyta の種類の違いが考えられる.

次に, 図 6-9 と表 6-2 より, 各種 Bryophyta ごとにおいて, 本研究と既往研究の重金属濃度を比較する. Pottiaceae においては, 参考文献 1-30), 1-31) を合わせた重金属濃度と本研究の重金属濃度を比較すると, ニッケル, 亜鉛, マンガンは本研究における濃度の方が既往研究よりも高く, 鉄は本研究における濃度の方が既往研究よりも低く, 銅は本研究と既往研究と同程度で, コバルトは既往研究によるデータがなく比較できなかった. 参考文献 1-30) は蛇紋岩が存在する地域で, 参考文献 1-31) の研究対象地は, Bryophyta が付着する岩盤の銅と鉄の濃度が高く (銅: 50~14,000mg/kg-dry, 鉄: 20,000~212,000mg/kg-dry), 亜鉛濃度は低い (40~340mg/kg-dry) 地域である. 6.4 節より, 本研究における Pottiaceae は, 蛇紋岩エリア, 銅鉍山エリア, 一般エリアのすべてで採取されている.

表 3-2 より, 廃銅鉍山中の黄鉄鉍の銅濃度は 100~100,000ppm (=mg/kg) であり, 参考文献 1-31) の付着岩盤の濃度よりも高いが, 本研究と既往研究の Pottiaceae の銅濃度は同程度で, 最大値で 26,000~27,000mg/kg-dry であった. Pottiaceae の一種である *Scopelophila cataractae* の銅蓄積能は最大で乾燥重量の 3%との報告がある<sup>1-29)</sup>. そのため, 本研究と既往研究の Pottiaceae の銅濃度は, とともに, 銅蓄積能の上限に近づいていることが考えられる. 本研究と既往研究のニッケル, マンガン濃度の差異については,

本研究および既往研究ともに蛇紋岩地域を含んでいるが、既往研究より本研究の方が *Pottiaceae* の濃度が高かったことから地質条件以外の要因が考えられるが原因は不明である。亜鉛については、表 3-2 より、廃銅鉱山中の黄鉄鉱の亜鉛濃度は 100~25,000ppm (=mg/kg) と既往研究の *Bryophyta* の付着岩盤の濃度 (40~340mg/kg-dry) より高いことから、その差が原因と考えられる。鉄については、黄鉄鉱中の鉄は 41.72 % (417,200mg/kg) <sup>3-7)</sup> との報告があるが、既往研究 1-31) の *Pottiaceae* とそれが付着する岩盤の鉄濃度が近い値となっていることから、本研究の *Pottiaceae* が生息する場所に存在する河川水や河川堆積物から吸収できる鉄の濃度が黄鉄鉱の濃度よりも低い可能性がある。

*Bryaceae* においては、参考文献 1-30), 1-31), 5-3) を合わせた重金属濃度と本研究の重金属濃度を比較すると、コバルト、ニッケル、マンガンは本研究における濃度の方が既往研究よりも高く、銅、亜鉛、鉄は本研究における濃度の方が既往研究よりも低かった。研究対象地の状況として、参考文献 1-30) は花崗岩が存在する地域で、参考文献 5-3) は銅鉱山跡周辺の沢やずり山で、参考文献 1-31) は、*Bryophyta* が付着する岩盤の銅と鉄の濃度が高く (銅: 50~14,000mg/kg-dry, 鉄: 20,000~212,000mg/kg-dry), 亜鉛濃度は低い (40~340mg/kg-dry) 地域である。6.4 節より、本研究では、蛇紋岩エリアと一般エリアで *Bryaceae* が採取されている。そのため、本研究と既往研究の銅、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度の差異については、銅鉱山や蛇紋岩の有無、*Bryophyta* の生息地の付着基物濃度の違いが原因と考えられる。本研究と既往研究のコバルト、マンガンの濃度の差異については、本研究および既往研究ともに銅鉱山地域を含んでいるが、既往研究より本研究の方が *Bryaceae* の濃度が高かったことから地質条件以外の要因が考えられるが原因は不明である。

*Hypnaceae* においては、参考文献と本研究の重金属濃度を比較すると、銅、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガンは本研究における濃度の方が既往研究よりも高かったが、コバルトは既往研究によるデータがなく比較できなかった。既往研究対象地は蛇紋岩が存在する地域である。6.4 節より、本研究では、蛇紋岩エリアと一般エリアで *Hypnaceae* が採取されている。表 3-2 より、蛇紋岩にはニッケルが多く含まれる。これらのことから、本研究と既往研究のニッケル濃度の差異については、本研究および既往研究ともに蛇紋岩地域を含んでいるが、既往研究より本研究の方が *Hypnaceae* の濃度が高かったことから地質条件以外の要因が考えられるが原因は不明である。本研究と既往研究の銅、亜鉛、鉄、マンガンの濃度の差異については、調査した地質条件の違いが原因と考えられる。

*Brachytheciaceae*, *Philonotis*, *Mniaceae*, *Hedwigiaceae*, *Thuidiaceae*, *Fissidentaceae* の既往研究によるデータは個別では発見できなかったため、これらの *Bryophyta* は蘚類であることから、表 6-2 の *Bryaceae* 以外の蘚類のデータと比較する。また、*Marchantiaceae*, *Pelliaceae*, *Conocephalaceae* の既往研究によるデータも個別では発見できなかったため、これらの *Bryophyta* は苔類であることから、表 6-2 の苔類のデータと比較する。なお、

既往研究における Bryaceae 以外の蘚類および苔類の Bryophyta には、本研究において採取した上記の蘚類および苔類の Bryophyta は含まれていない。

Brachytheciaceae, Philonotis, Marchantiaceae, Conocephalaceae の本研究の銅, コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度は、既往研究の濃度よりも高かった。Mniaceae, Pelliaceae について、本研究のコバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度は、既往研究の濃度よりも高く、本研究の銅濃度は、既往研究の濃度よりも低かった。Hedwigiaceae について、本研究の銅濃度は、既往研究の濃度よりも低く、本研究のニッケル, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度は、既往研究の濃度よりも高く、本研究と既往研究のコバルト濃度は同程度であった。Thuidiaceae について、本研究の銅, 鉄の濃度は、既往研究の濃度よりも低く、本研究のニッケル, マンガンの濃度は、既往研究の濃度よりも高く、本研究と既往研究のコバルト, 亜鉛の濃度は同程度であった。Fissidentaceae について、本研究の銅濃度は、既往研究の濃度よりも低く、本研究の鉄, マンガンの濃度は、既往研究の濃度よりも高く、本研究と既往研究のコバルト, ニッケル, 亜鉛の濃度は同程度であった。

研究対象地の状況として、既往研究は銅鉾山跡周辺の沢やずり山である。6.4 節より、Brachytheciaceae, Conocephalaceae, Pelliaceae は蛇紋岩エリア, 銅鉾山エリア, 一般エリアにて、Philonotis, Hedwigiaceae, Marchantiaceae は銅鉾山エリアと一般エリアにて、Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は一般エリアのみで採取された。表 3-2 より、蛇紋岩のニッケル濃度、銅鉾山に含まれる黄鉄鉱の銅, コバルト, 亜鉛の濃度は高く、蛇紋岩と黄鉄鉱のマンガン濃度および黄鉄鉱のニッケル濃度は高くない。また、黄鉄鉱中の鉄は 41.72% (417,200mg/kg)<sup>3-7)</sup> と高い濃度であるとの報告がある。そして、既往研究において採取した Bryophyta は、Brachytheciaceae, Philonotis, Mniaceae, Hedwigiaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae 以外の蘚類および Marchantiaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae 以外の苔類であった。

これらのことから、本研究の Brachytheciaceae, Conocephalaceae, Pelliaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類または苔類とのニッケル濃度の差異、本研究の Mniaceae, Fissidentaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類との銅濃度の差異、本研究の Thuidiaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類との銅, 鉄の濃度の差異については、地質条件の違いが原因と考えられる。

また、本研究の Brachytheciaceae, Conocephalaceae, Pelliaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類または苔類との銅, コバルト, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度の差異、本研究の Philonotis と Marchantiaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類または苔類との銅, コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度の差異、本研究の Mniaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類とのコバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄, マンガンの濃度の差異、本研究の Hedwigiaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類との銅, ニッケル, 亜鉛, 鉄の濃度の差異、本研究の Hedwigiaceae, Thuidiaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類との



マンガン濃度の差異，本研究の Fissidentaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類の鉄，マンガンの濃度の差異については，Bryophyta の種類の違いや詳細な原因は不明であるが地質条件以外の要因が原因かもしれない。

一方，本研究の Thuidiaceae, Fissidentaceae と既往研究の Bryaceae 以外の蘚類とのコバルト，ニッケル，亜鉛の濃度の差異については，Bryophyta の種類の違いが原因かもしれない。

以上の結果から，Bryophyta に含まれる重金属濃度は，地質条件等の環境条件や Bryophyta の種類の違いにより変化することが示唆された。

## 6.6 各種 Bryophyta の重金属濃度の比較

図 6-10 に各種 Bryophyta の重金属濃度を示す。なお，四角の黒塗マーカーは，Bryophyta を酸溶解し，ろ過した後の溶液の分析結果が不検出であったことを示す。また，その場合の Bryophyta の重金属濃度は，溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Pottiaceae の銅濃度，コバルト濃度，ニッケル濃度，亜鉛濃度は，それぞれ，40～27,000mg/kg-dry，2～2,400mg/kg-dry，2～860mg/kg-dry，75～8,900mg/kg-dry で，他の種類の Bryophyta の濃度（銅：2～10,000mg/kg-dry，コバルト：2～190mg/kg-dry，ニッケル：2～700mg/kg-dry，亜鉛：24～1,200mg/kg-dry）と比較して最も高い濃度および広い濃度範囲を示した。

Bryophyta の種類のなかで，重金属の濃度範囲が低濃度から高濃度まで広く，さらに，高い濃度を示すものは，環境条件の変化への対応力や重金属に対する耐性が高いと考えられる。表 6-2 の既往研究結果より，銅，コバルト，ニッケル，亜鉛の濃度を Pottiaceae と他の種類の Bryophyta とで比較すると，コバルト濃度は Pottiaceae のデータがないため比較できないが，Pottiaceae の銅濃度が 15.3～26,000mg/kg-dry，Bryaceae の亜鉛濃度が 27.9～1,340mg/kg-dry で，既往研究対象の Bryophyta の中で最も高い濃度と広い濃度範囲を示し，また，Pottiaceae のニッケル濃度は 363.0mg/kg-dry で既往研究対象の Bryophyta の中で最も高い濃度を示した。そのため，亜鉛濃度において，既往研究と本研究とで最も高い濃度と広い濃度範囲をもつ Bryophyta の種類が異なった。この原因としては，既往研究による調査対象地の環境条件が既往文献毎で異なるため，調査対象地の環境条件の違いによるものと考えられる。しかし，本研究における Pottiaceae の銅，ニッケル，亜鉛の濃度と既往研究における Pottiaceae の銅濃度，ニッケル濃度，Bryaceae の亜鉛濃度を同元素間で比較すると，本研究の方が既往研究よりも高い濃度と広い濃度範囲を示した。また，本研究における Pottiaceae のコバルト濃度は，既往研究における Pottiaceae 以外の Bryophyta よりも高い。これらのことから，銅，コバルト，ニッケル，亜鉛に対する対応力や耐性について，Pottiaceae は，他の種類の Bryophyta に比べ，優位性が高いと考えられる。

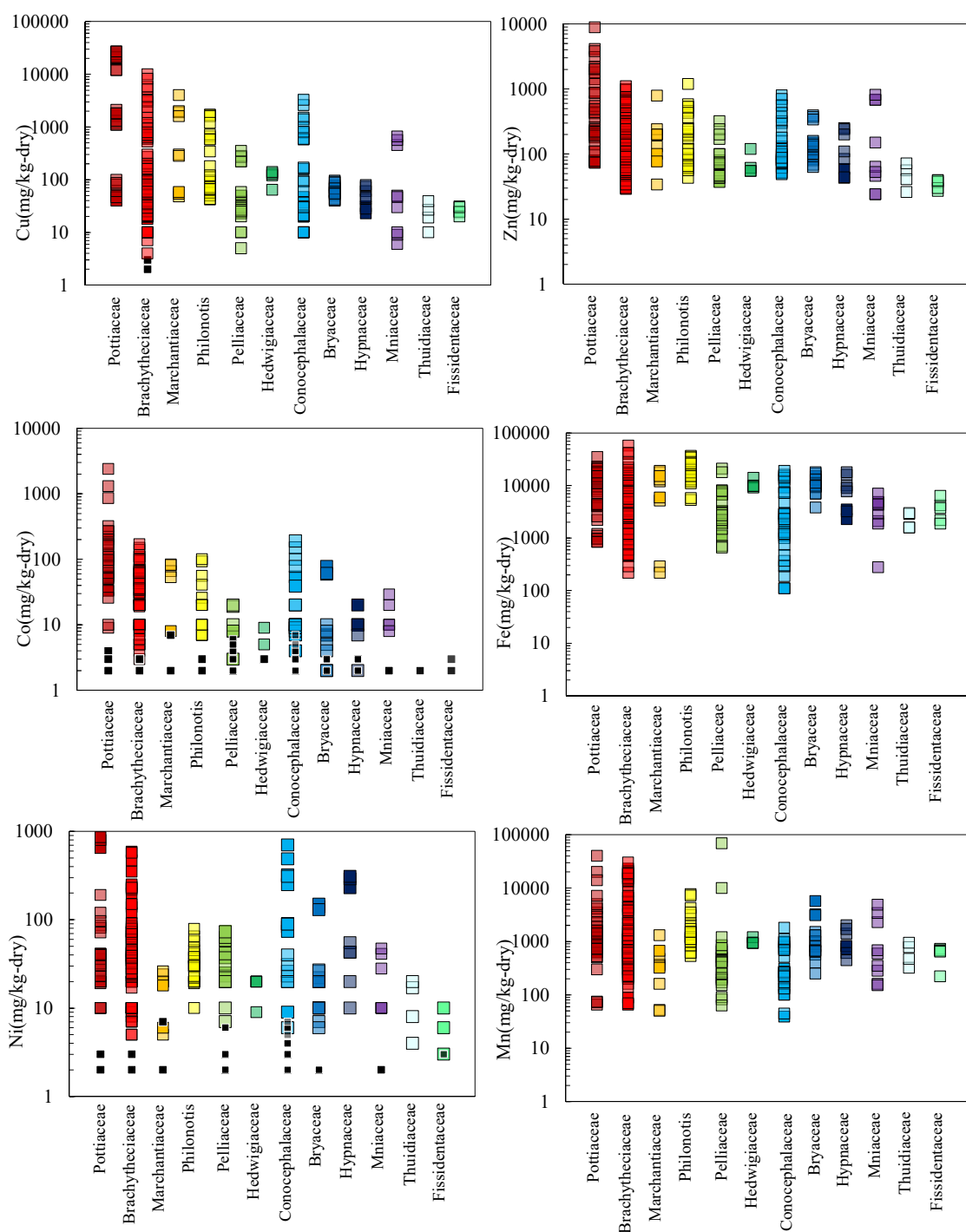


図 6-10 各種 Bryophyta の重金属濃度の比較

以上のことから、Pottiaceae は銅、コバルト、ニッケル、亜鉛について、耐性を持ち、Bryophyta のうちで、環境条件の変化による濃度変化に最も対応できると考えられる。

図 6-10 より、Brachytheciaceae の鉄濃度は 220~58,000mg/kg-dry で、他の Bryophyta (2~37,000mg/kg-dry) と比較して最も高い濃度および広い濃度範囲を示した。表 6-2 より、既往研究における Pottiaceae の鉄濃度は 2,270~176,000mg/kg-dry で、既往研究対

象の Bryophyta の中で最も高い濃度と広い濃度範囲を示すが、Pottiaceae 以外の種類の Bryophyta の鉄濃度は、91.6~35,000mg/kg-dry で、本研究の Brachytheciaceae の鉄濃度はそれよりは高い。そのため、本研究における Brachytheciaceae の鉄濃度は、既往研究対象の Bryophyta と比較しても高い濃度と広い濃度範囲を示した。このことから、Brachytheciaceae は鉄について耐性を持ち、Bryophyta のうちで、環境条件の変化による濃度変化に最も対応できると考えられる。

図 6-10 より、Pelliaceae のマンガン濃度は 63~69,000mg/kg-dry で、他の種類の Bryophyta (39~40,000mg/kg-dry) と比較して最も高い濃度および広い濃度範囲を示した。表 6-2 より、既往研究におけるすべての種類の Bryophyta のマンガン濃度は 3.0~193mg/kg-dry で、本研究における Pelliaceae のマンガン濃度の方が高かった。そのため、Pelliaceae はマンガンについて耐性を持ち、Bryophyta のうちで、環境条件の変化による濃度変化に最も対応できると考えられる。

## 6.7 各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数の比較

図 6-11 に各種 Bryophyta の濃縮係数を示す。濃縮係数は 5.7 節で算出した Bryophyta の値を使用した。また、図中の四角の黒塗マーカーは、Bryophyta を酸溶解したサンプル溶液の分析結果が不検出であったことを示し、その場合の Bryophyta の重金属濃度は、溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した。

Pottiaceae の濃縮係数は、銅は 4,000~1,000,000、コバルトは 200~240,000、ニッケルは 200~86,000 で、他の種類の Bryophyta の濃縮係数（銅：200~270,000、コバルト：200~17,000、ニッケル：200~70,000）と比較して最も高かった。Brachytheciaceae の濃縮係数は、鉄は 22,000~5,800,000、マンガンは 1,200~3,000,000 で、他の種類の Bryophyta の濃縮係数（鉄：7,300~3,700,000、マンガン：800~77,000）と比較して最も高かった。Philonotis の亜鉛の濃縮係数は 800~120,000 で、他の種類の Bryophyta の亜鉛の濃縮係数（500~110,000）と比較して最も高かった。

これらの結果より、亜鉛とマンガンを除き、6.6 節の各種 Bryophyta の重金属濃度による比較結果と同じく、Pottiaceae は銅、コバルト、ニッケルが、Brachytheciaceae は鉄が最も高い値を示したため、濃縮係数からも、研究対象の Bryophyta の種類のうちで最も高い耐性を持つことが確認できた。一方、亜鉛、マンガンについては、6.6 節では、亜鉛は Pottiaceae が、マンガンは Pelliaceae が各種 Bryophyta のうちで最も高い濃度を示したが、濃縮係数では亜鉛は Philonotis、マンガンは Brachytheciaceae が最も高い値を示した。Pottiaceae の一種である Scopelophila cataractae において、亜鉛に対する耐性を有することが報告されている<sup>1-28)</sup>。図 6-11 より、Pottiaceae の亜鉛の濃縮係数は、Philonotis よりやや低いが、研究対象の各種 Bryophyta のうちでは高い濃縮係数であり、既往研究による結果と同様といえる。そのため、亜鉛の体内への濃縮性については、Pottiaceae よりも Philonotis の方が高い可能性がある。Pelliaceae のマンガン耐性について既往文献を

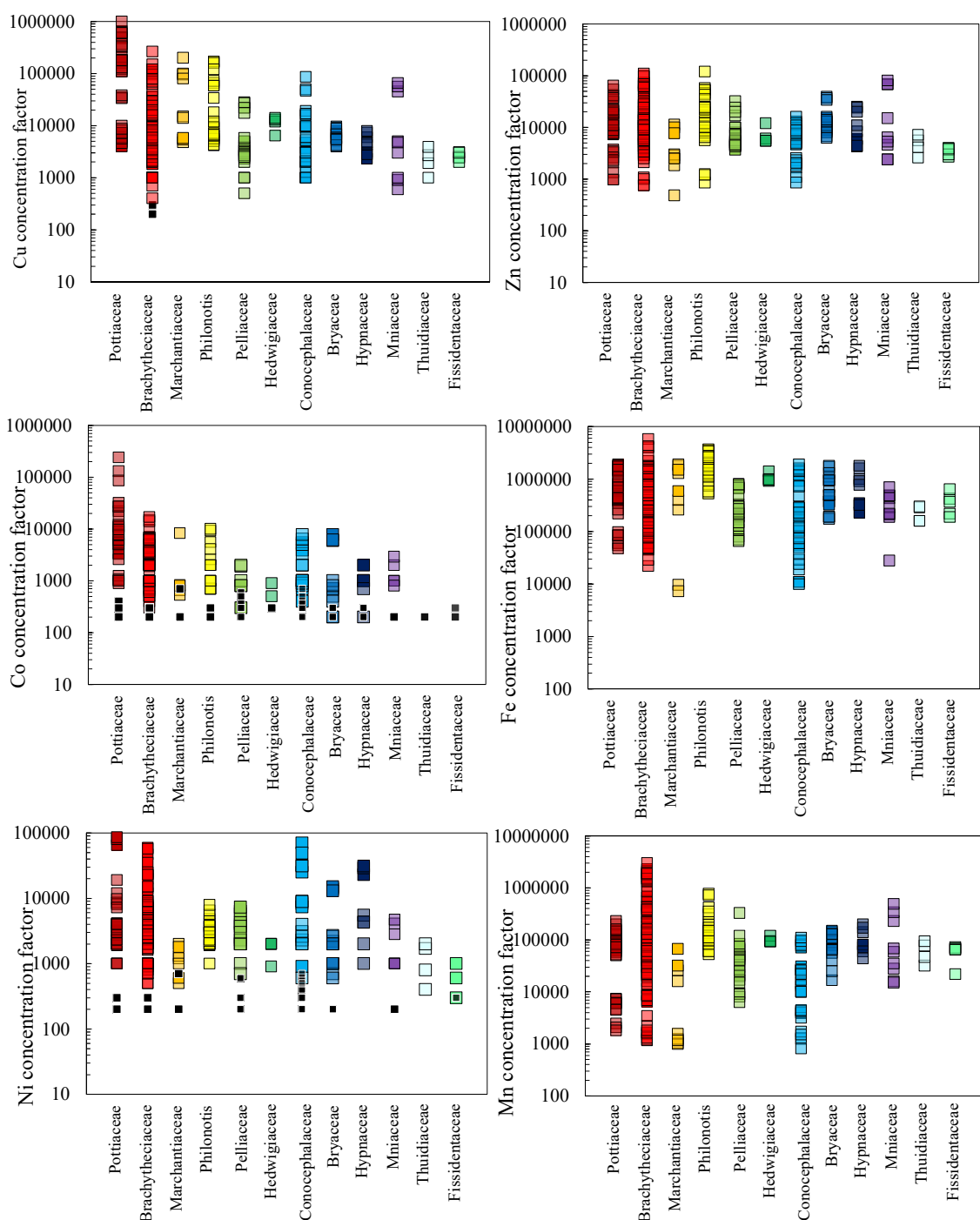


図 6-11 各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数の比較

発見できなかったため、それとの比較はできないが、図 6-11 より、Pelliaceae のマンガンの濃縮係数は、研究対象の各種 Bryophyta のうちで、必ずしも高いとはいえないことから、マンガンの体内への濃縮性は、Brachytheciaceae の方が高い可能性がある。

## 6.8 各種 Bryophyta の重金属濃度と地質条件の関係

各種 Bryophyta の重金属濃度を、6.4 節で分類したように、蛇紋岩周辺で採取した地

点を蛇紋岩エリア，廃銅鉱山周辺で採取した地点を銅鉱山エリア，それら以外で採取した地点を一般エリアとして，地質条件別に分類し，比較する．各調査地点の地質条件分類は，図 6-1～6-6 に示す．6.8 節の図において，黒塗りの三角，丸，四角のマーカ―は，酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す．また，その場合の Bryophyta の重金属濃度は，溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した．

### 6.8.1 銅濃度

図 6-12 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の銅濃度を示す．Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアにおける銅濃度は，それぞれ，60～27,000mg/kg-dry, 44～10,000mg/kg-dry, 48～4,000mg/kg-dry, 340～1,700mg/kg-dry, 220～350mg/kg-dry, 120～140mg/kg-dry, 31～3,300mg/kg-dry で，それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度（Pottiaceae：40～87mg/kg-dry, Brachytheciaceae：2～790mg/kg-dry, Marchantiaceae：54～58mg/kg-dry, Philonotis：42～180mg/kg-dry, Pelliaceae：5～58mg/kg-dry, Hedwigiaceae：64mg/kg-dry, Conocephalaceae：10～60mg/kg-dry）よりも高い．廃銅鉱山では，多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され，さらに，pH が低く，金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する．キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ<sup>4-5)</sup>，また，表 3-2 より，紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には銅が 100～100,000ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup> ことが知られている．そのため，Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアの銅濃度が他のエリアの濃度より高い原因は，廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる．

一方，Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は，銅鉱山エリアにおいて採取できなかった．そのため，廃銅鉱山による影響について検討できなかった．

### 6.8.2 コバルト濃度

図 6-13 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のコバルト濃度を示す．Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は，それぞれ，2～2,400mg/kg-dry, 2～170mg/kg-dry, 2～83mg/kg-dry, 2～100mg/kg-dry, 3～20mg/kg-dry, 2～190mg/kg-dry で，それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度（Pottiaceae：10～51mg/kg-dry, Brachytheciaceae：2～70mg/kg-dry, Marchantiaceae：2～8mg/kg-dry, Philonotis：2～20mg/kg-dry, Pelliaceae：2～8mg/kg-dry, Conocephalaceae：2～54mg/kg-dry）よりも高い．6.8.1 項でも述べたが，廃銅鉱山では，多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され，さらに，pH が低く，金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する．キースラガーに存在する黄鉄鉱中には銅やコバルト等が含まれ

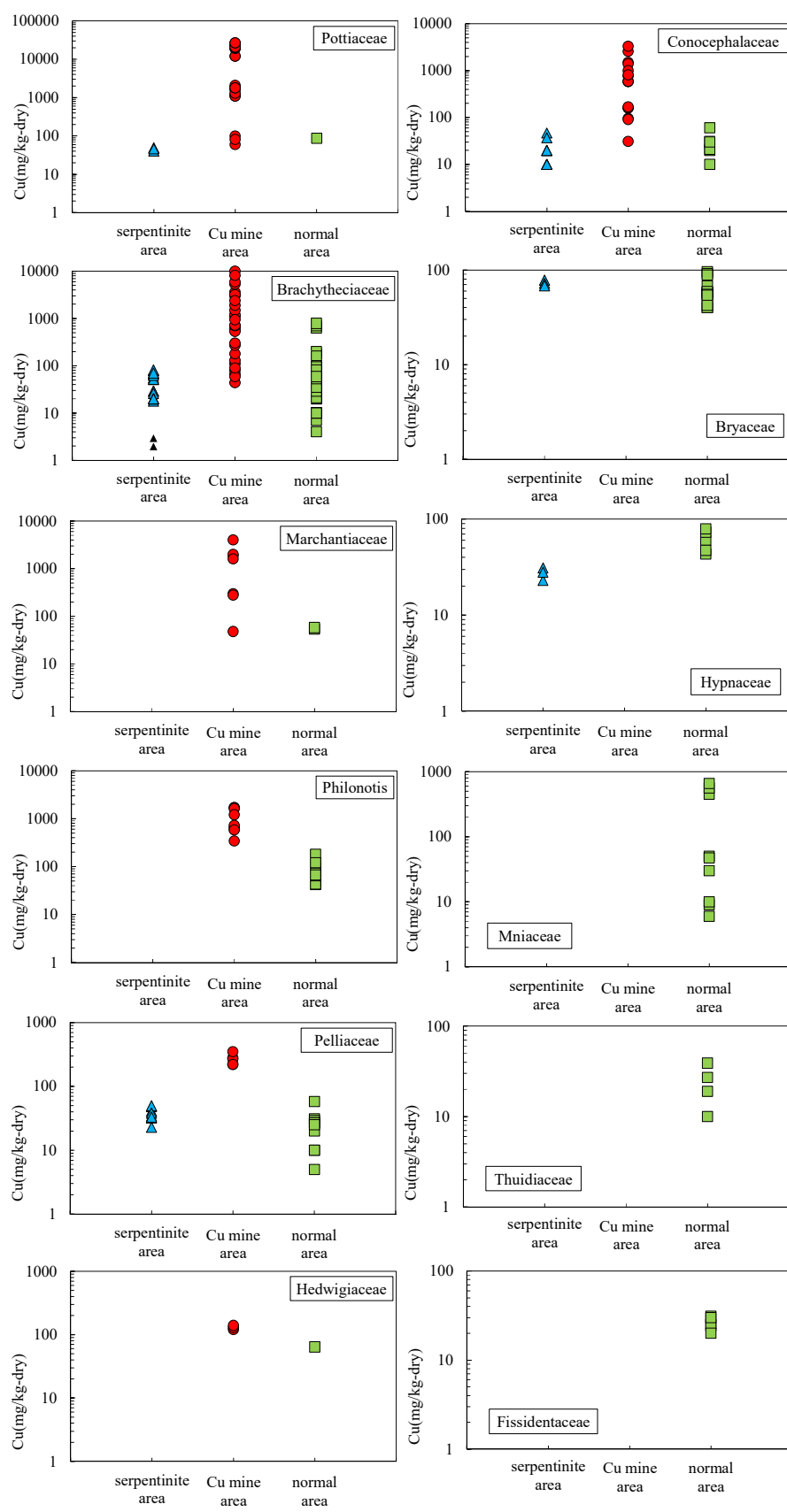


図 6-12 地質条件別の各種 Bryophyta の銅濃度

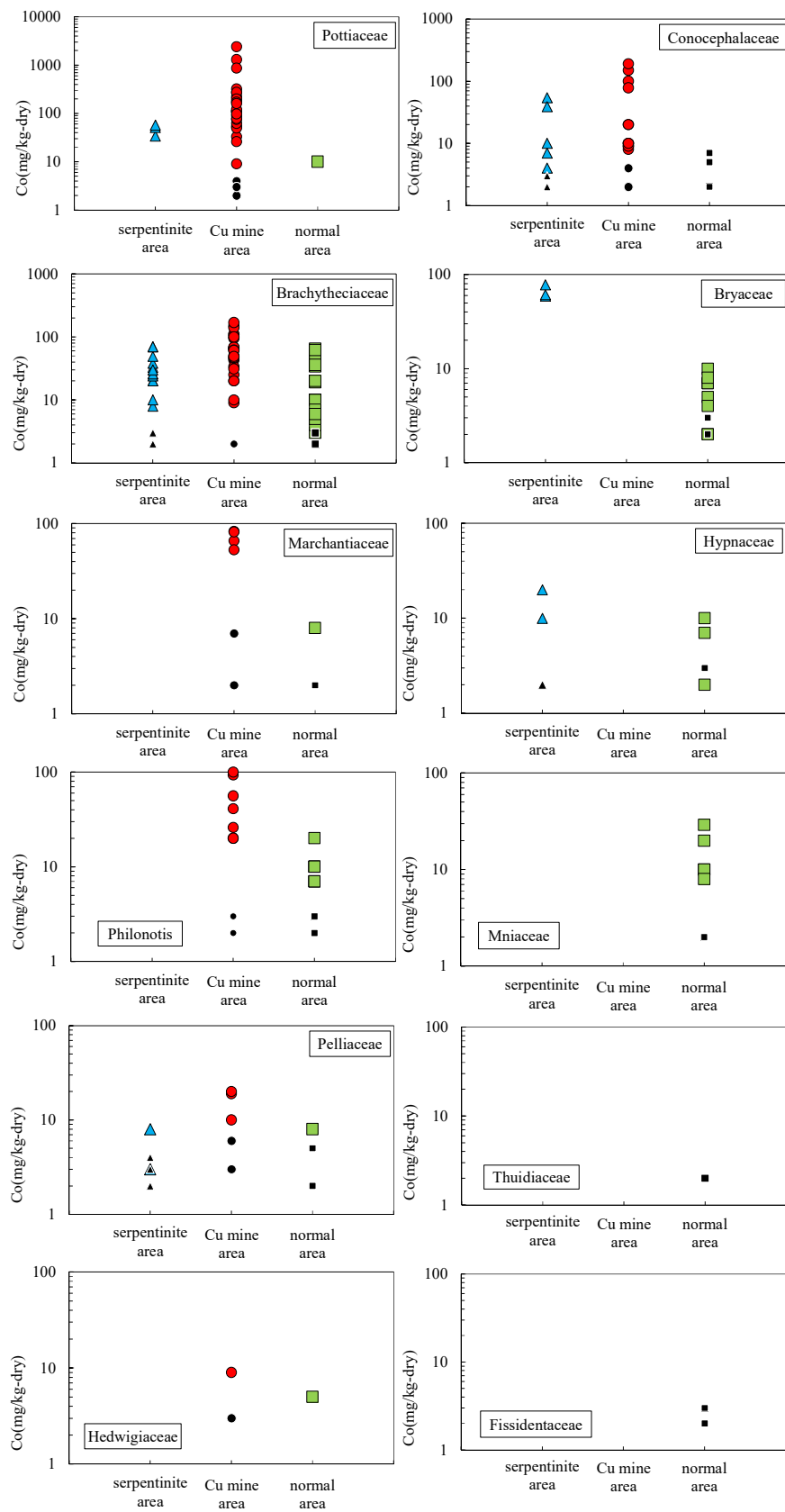


図 6-13 地質条件別の各種 Bryophyta のコバルト濃度

<sup>4-5)</sup>、また、表 3-2 より、紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱にはコバルトが 35~2,500ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる <sup>2-6)</sup> ことが知られている。そのため、Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアのコバルト濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる。

一方、Hedwigiaceae の銅鉱山エリアにおけるコバルト濃度は 3~9mg/kg-dry で、他のエリアにおける濃度 (5mg/kg-dry) と同程度であった。そのため、廃銅鉱山による影響は顕著にみられなかった。また、Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は、銅鉱山エリアにおいて採取できなかった。そのため、廃銅鉱山による影響について検討できなかった。

### 6.8.3 ニッケル濃度

図 6-14 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のニッケル濃度を示す。Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は、それぞれ、650~860mg/kg-dry, 23~590mg/kg-dry, 23~73mg/kg-dry, 9~700mg/kg-dry, 130~150mg/kg-dry, 230~310mg/kg-dry で、それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度 (Pottiaceae: 2~190mg/kg-dry, Brachytheciaceae: 2~91mg/kg-dry, Pelliaceae: 2~30mg/kg-dry, Conocephalaceae: 2~40mg/kg-dry, Bryaceae: 2~27mg/kg-dry, Hypnaceae: 10~55mg/kg-dry) よりも高い。蛇紋岩中には、多量のマグネシウムやニッケル等が含まれ <sup>3-6)</sup>、ニッケルにおいては、表 3-2 より、1,100~2,900 ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる <sup>3-6)</sup> ことが知られている。そのため、Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアのニッケル濃度が他のエリアの濃度より高い原因は、蛇紋岩による影響であると考えられる。

一方、Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は、蛇紋岩エリアにおいて採取できなかった。そのため、蛇紋岩による影響について検討できなかった。

### 6.8.4 亜鉛濃度

図 6-15 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の亜鉛濃度を示す。Pottiaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は、それぞれ、75~8,900mg/kg-dry, 34~790mg/kg-dry, 190~1,200mg/kg-dry, 100~320mg/kg-dry, 55~120mg/kg-dry, 90~800mg/kg-dry で、それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度 (Pottiaceae: 73~110mg/kg-dry, Marchantiaceae: 77~100mg/kg-dry, Philonotis: 43~250mg/kg-dry, Pelliaceae: 44~99mg/kg-dry, Hedwigiaceae: 55mg/kg-dry, Conocephalaceae: 49~130mg/kg-dry) よりも高い。廃銅鉱山では、多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され、さらに、pH が低く、金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流



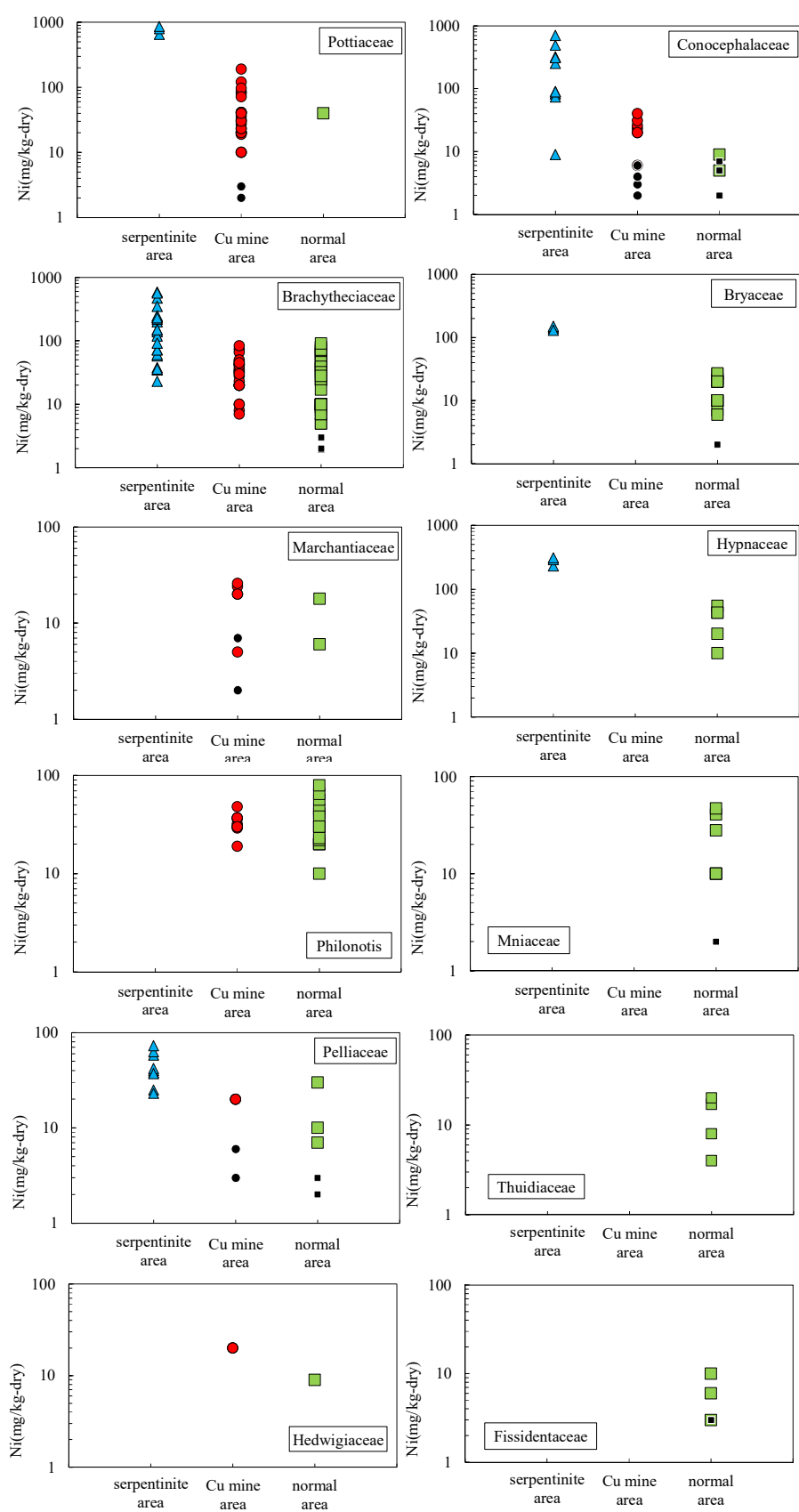


図 6-14 地質条件別の各種 Bryophyta のニッケル濃度

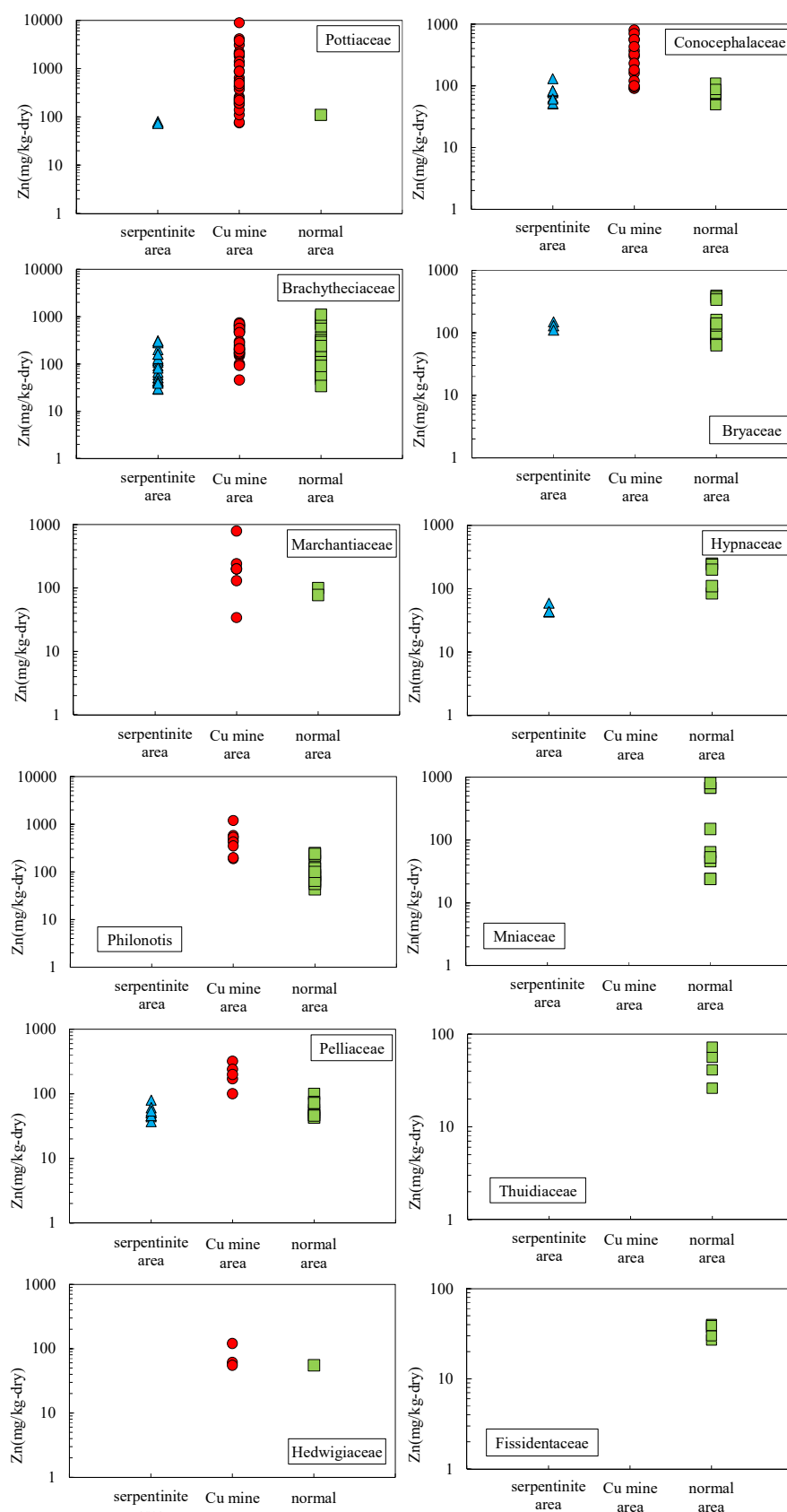


図 6-15 地質条件別の各種 Bryophyta の亜鉛濃度

出する. また, 表 3-2 より, 紀の川流域の廃銅鉱山中の黄鉄鉱には亜鉛が 100~25,000ppm (=mg/kg) の高い濃度で含まれる<sup>2-6)</sup>ことが知られている. そのため, Pottiaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアの亜鉛濃度が他のエリアの濃度より高い原因は, 廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる.

一方, Brachytheciaceae の銅鉱山エリアにおける亜鉛濃度は 46~740mg/kg-dry で, 他のエリアにおける濃度 (29~1,100mg/kg-dry) より低かった. そのため, 廃銅鉱山による影響はみられなかった. また, Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 銅鉱山エリアにおいて採取できなかった. そのため, 廃銅鉱山による影響について検討できなかった.

#### 6.8.5 鉄濃度

図 6-16 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の鉄濃度を示す. Pottiaceae, Brachytheciaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は, それぞれ, 840~35,000mg/kg-dry, 940~58,000mg/kg-dry, 110~19,000mg/kg-dry で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度 (Pottiaceae : 11,000~19,000mg/kg-dry, Brachytheciaceae : 220~20,000mg/kg-dry, Conocephalaceae : 110~13,000mg/kg-dry) よりも高い. 廃銅鉱山では, 多くの銅や鉄の硫化鉱物が生成され, さらに, pH が低く, 金属を含む高濃度の硫化物を含む排水を流出する. また, 黄鉄鉱には 41.72% (417,200mg/kg) の鉄が含まれるとの報告<sup>3-7)</sup>があるため高い濃度であり, さらに, 表 3-2 に示す蛇紋岩の鉄濃度 (39,000~66,000 ppm (=mg/kg)) よりも高い. そのため, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Conocephalaceae の銅鉱山エリアの鉄濃度が他のエリアの濃度より高い原因は, 廃銅鉱山からの排水や土粒子による影響であると考えられる.

一方, Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は, それぞれ, 220~19,000mg/kg-dry, 5,300~37,000mg/kg-dry, 9,200~14,000mg/kg-dry で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度 (Marchantiaceae : 5,900~15,000mg/kg-dry, Philonotis : 5,800~34,000mg/kg-dry, Hedwigiaceae : 9,700mg/kg-dry) と同程度であった. また, Pelliaceae の銅鉱山エリアにおける鉄濃度は 1,900~3,300mg/kg-dry で, 他のエリアにおける濃度 (660~21,000mg/kg-dry) より低かった. そのため, 廃銅鉱山による明瞭な影響はみられなかった. Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 銅鉱山エリアにおいて採取できなかった. そのため, 廃銅鉱山による影響について検討できなかった.

#### 6.8.6 マンガン濃度

図 6-17 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のマンガン濃度を示す. Bryaceae の蛇紋岩エリアにおけるマンガン濃度は 3,200~5,700mg/kg-dry で, 他のエリアにおける

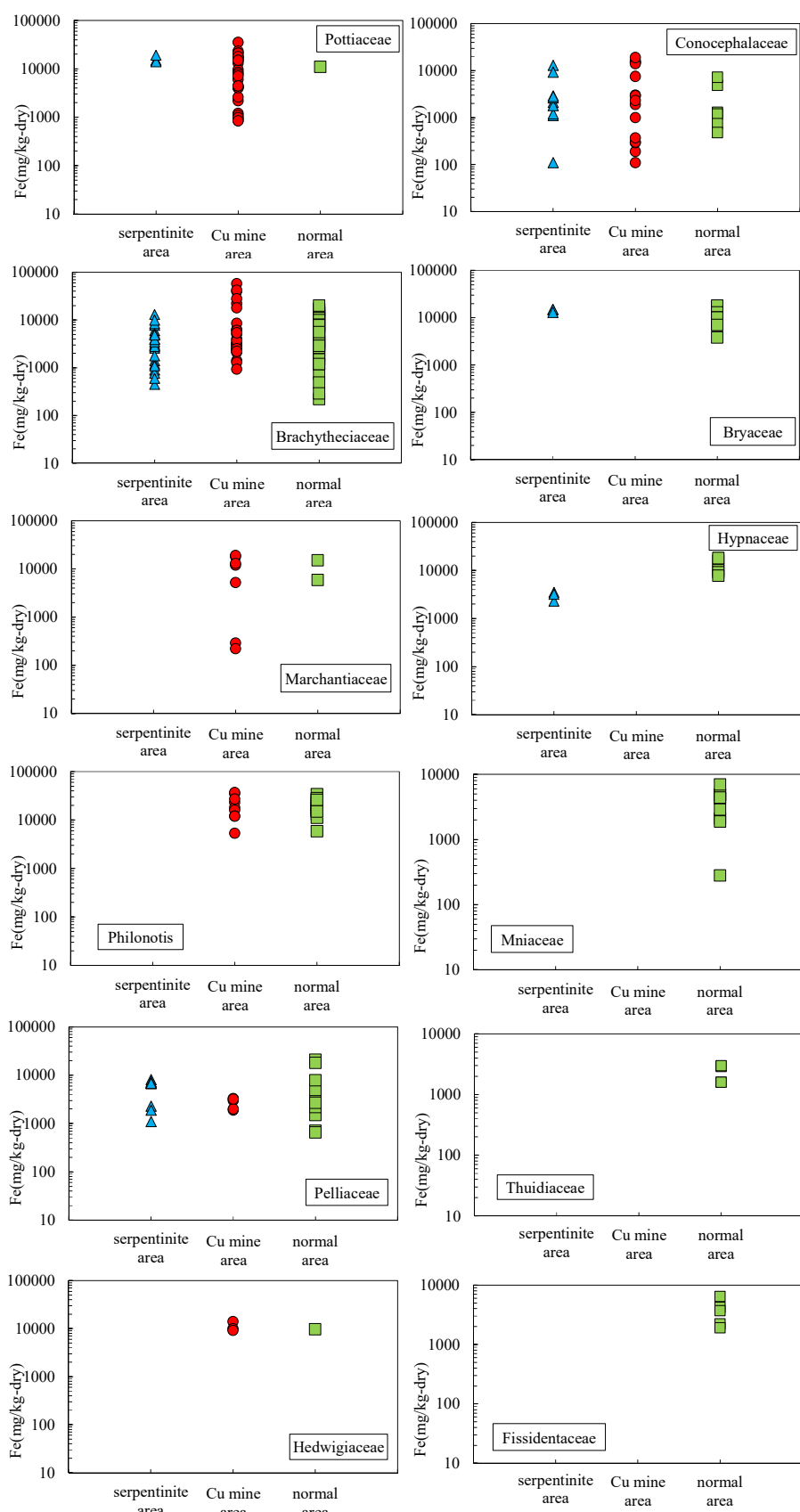


図 6-16 地質条件別の各種 Bryophyta の鉄濃度

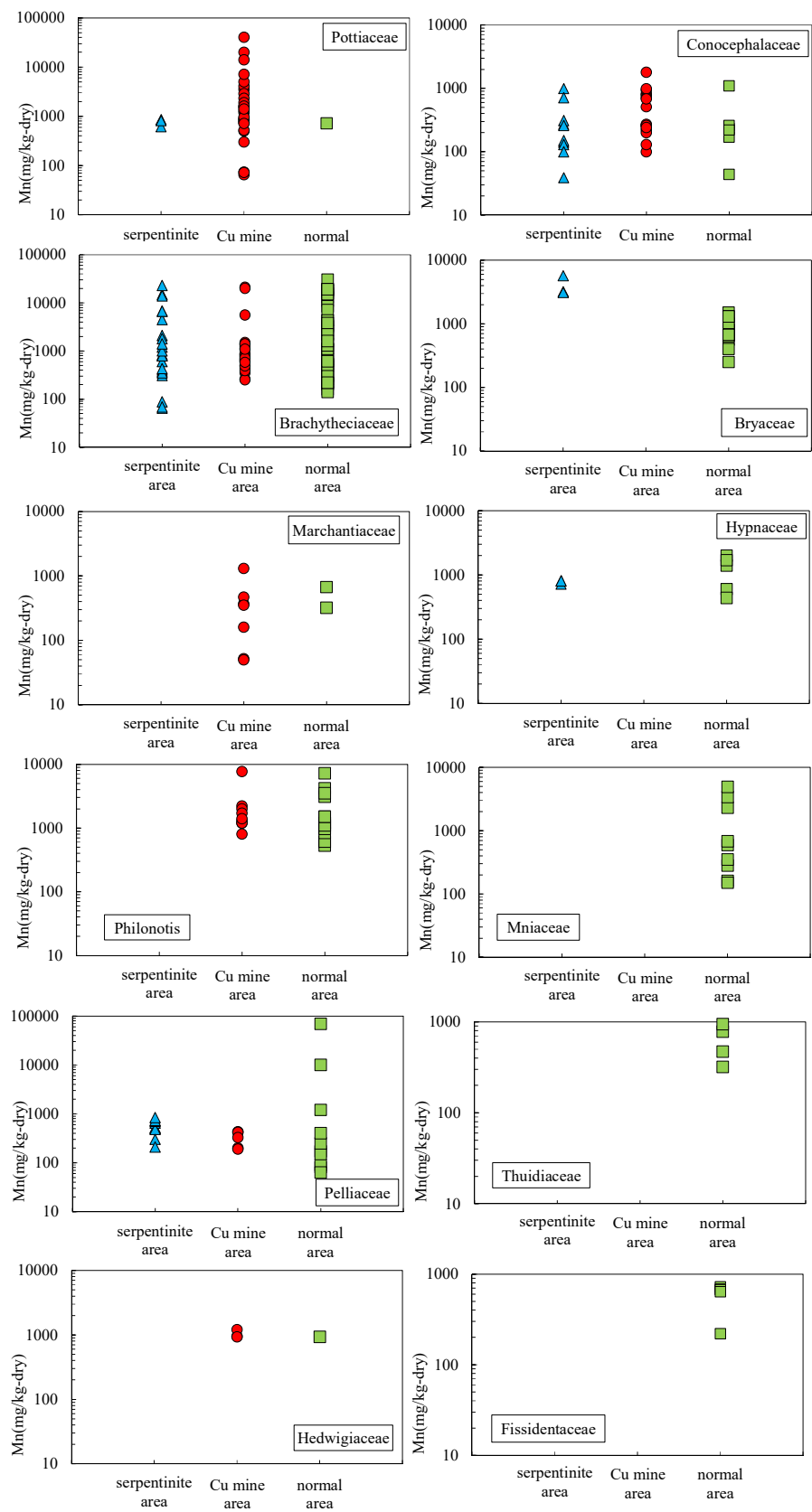


図 6-17 地質条件別の各種 Bryophyta のマンガン濃度

濃度 (250~1,500mg/kg-dry) よりも高い. 表 3-2 より, 蛇紋岩のマンガン含有量は 500~1,000 ppm (=mg/kg) <sup>3-6)</sup> で, 蛇紋岩中では相対的に多く含まれる. そのため, Bryaceae の蛇紋岩エリアのマンガン濃度が他のエリアの濃度より高い原因は, 蛇紋岩による影響であると考えられる.

一方, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるマンガン濃度は, それぞれ, 620~860mg/kg-dry, 65~23,000mg/kg-dry, 210~730mg/kg-dry, 39~990mg/kg-dry, 720~810mg/kg-dry で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃度 (Pottiaceae : 65~40,000mg/kg-dry, Brachytheciaceae : 140~30,000mg/kg-dry, Pelliaceae : 63~69,000mg/kg-dry, Conocephalaceae : 44~1,800mg/kg-dry, Hypnaceae : 440~2,000mg/kg-dry) より低かった. 表 3-2 より, 紀の川流域の銅鉍山中の黄鉄鉍にはマンガンが 10~450ppm (=mg/kg) 含まれている <sup>2-6)</sup> が, 蛇紋岩のマンガン濃度より低い. しかし, Pottiaceae や Conocephalaceae のマンガン濃度においては, 蛇紋岩エリアより銅鉍山エリアの方が高くなった. また, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Hypnaceae のマンガン濃度は, 一般エリアの方が他のエリアよりも高くなった. これらのことから, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae のマンガン濃度は, 地質条件による影響を明瞭に反映しないと考えられる.

Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 蛇紋岩エリアにおいて採取できなかった. そのため, 蛇紋岩による影響について検討できなかった.

## 6.9 各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数と地質条件の関係

6.7 節で用いた各種 Bryophyta の重金属の濃縮係数を, 6.8 節と同様に地質条件別 (蛇紋岩エリア, 銅鉍山エリア, 一般エリア) に分類し, 比較する. 6.9 節の図において, 黒塗りの三角, 丸, 四角のマークは, 酸溶解したサンプルの溶液の分析結果が不検出であったことを示す. また, その場合の Bryophyta の重金属濃度は, 溶液の濃度を検出限界値である 0.01ppm として算出した.

### 6.9.1 銅の濃縮係数

図 6-18 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の銅の濃縮係数を示す. Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉍山エリアにおける銅の濃縮係数は, それぞれ, 5600~1,000,000, 4,400~270,000, 4,800~200,000, 34,000~170,000, 18,000~28,000, 12,000~14,000, 1,300~87,000 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 4,000~8,700, Brachytheciaceae : 200~79,000, Marchantiaceae : 5,400~5,800, Philonotis : 4,200~18,000, Pelliaceae : 500~5,800, Hedwigiaceae : 6,400, Conocephalaceae : 1,000~6,000) よりも高い.

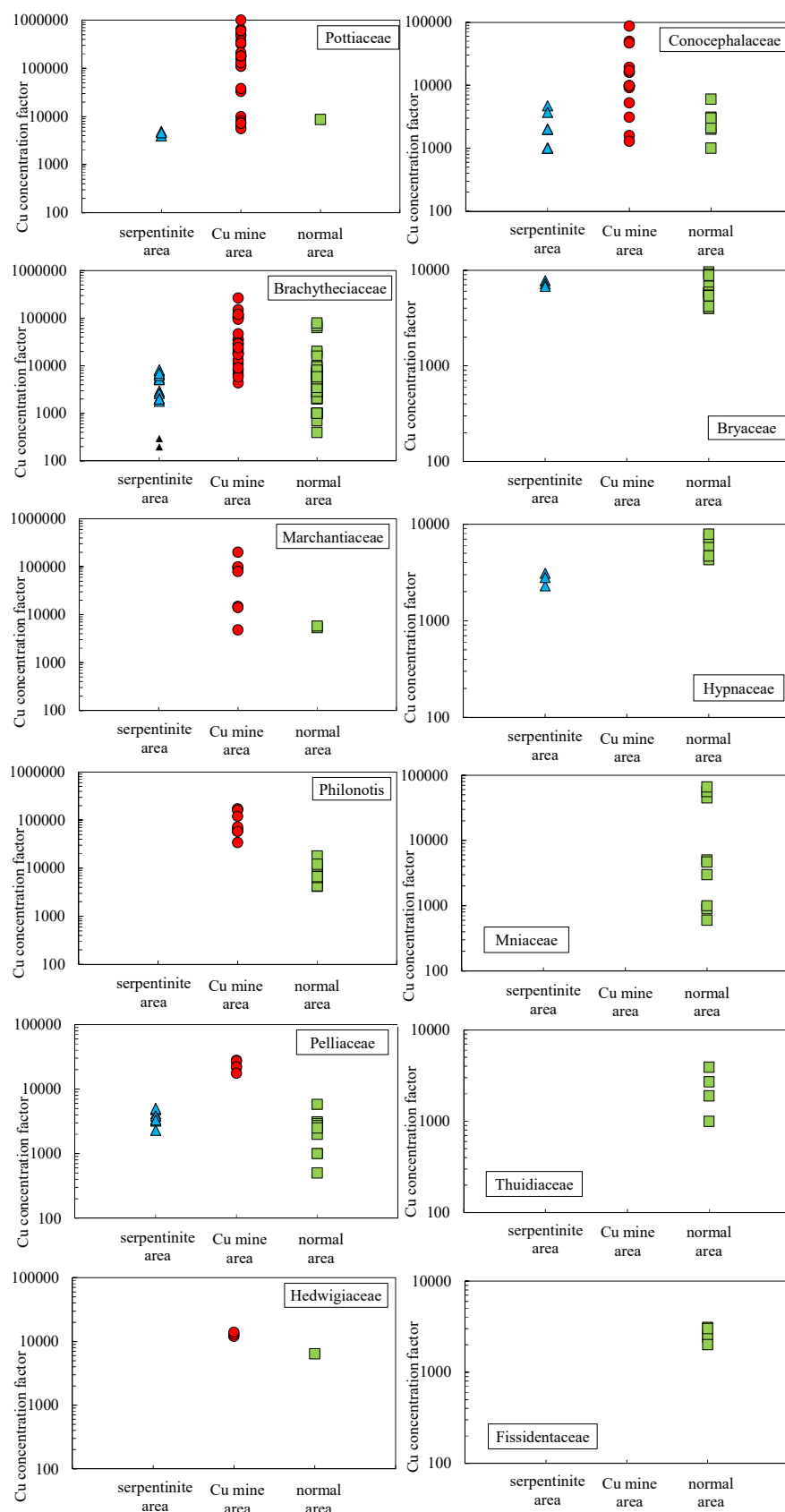


図 6-18 地質条件別の各種 Bryophyta の銅の濃縮係数

6.8.1 項より, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおける銅濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. そのため, これらの種類の Bryophyta における銅の濃縮係数と地質条件の関係は, 銅濃度と同じ結果を示した. また, 銅の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, それらの種類の Bryophyta は銅に対する耐性をもつと考えられる.

一方, Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 銅鉾山エリアにおいて採取できなかった. そのため, 廃銅鉾山による影響について検討できなかった.

### 6.9.2 コバルトの濃縮係数

図 6-19 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のコバルトの濃縮係数を示す. Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおけるコバルトの濃縮係数は, それぞれ, 200~240,000, 200~17,000, 200~8,300, 200~10,000, 300~2,000, 300~900, 200~7,800 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 1,000~5,700, Brachytheciaceae : 200~7,000, Marchantiaceae : 200~800, Philonotis : 200~2,000, Pelliaceae : 200~800, Hedwigiaceae : 500, Conocephalaceae : 200~5,400) よりも高い.

6.8.2 項より, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおけるコバルト濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった. そのため, これらの種類の Bryophyta におけるコバルトの濃縮係数と地質条件の関係は, コバルト濃度と同じ結果を示した. また, コバルトの高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae のコバルトの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, それらの種類の Bryophyta はコバルトに対する耐性をもつと考えられる.

一方, Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 廃銅鉾山エリアにおいて採取できなかった. そのため, 廃銅鉾山による影響について検討できなかった.

### 6.9.3 ニッケルの濃縮係数

図 6-20 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のニッケルの濃縮係数を示す. Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるニッケルの濃縮係数は, それぞれ, 65,000~86,000, 2,300~59,000, 2,300~7,300, 900~70,000, 13,000~15,000, 23,000~31,000 で, それらの Bryophyta の



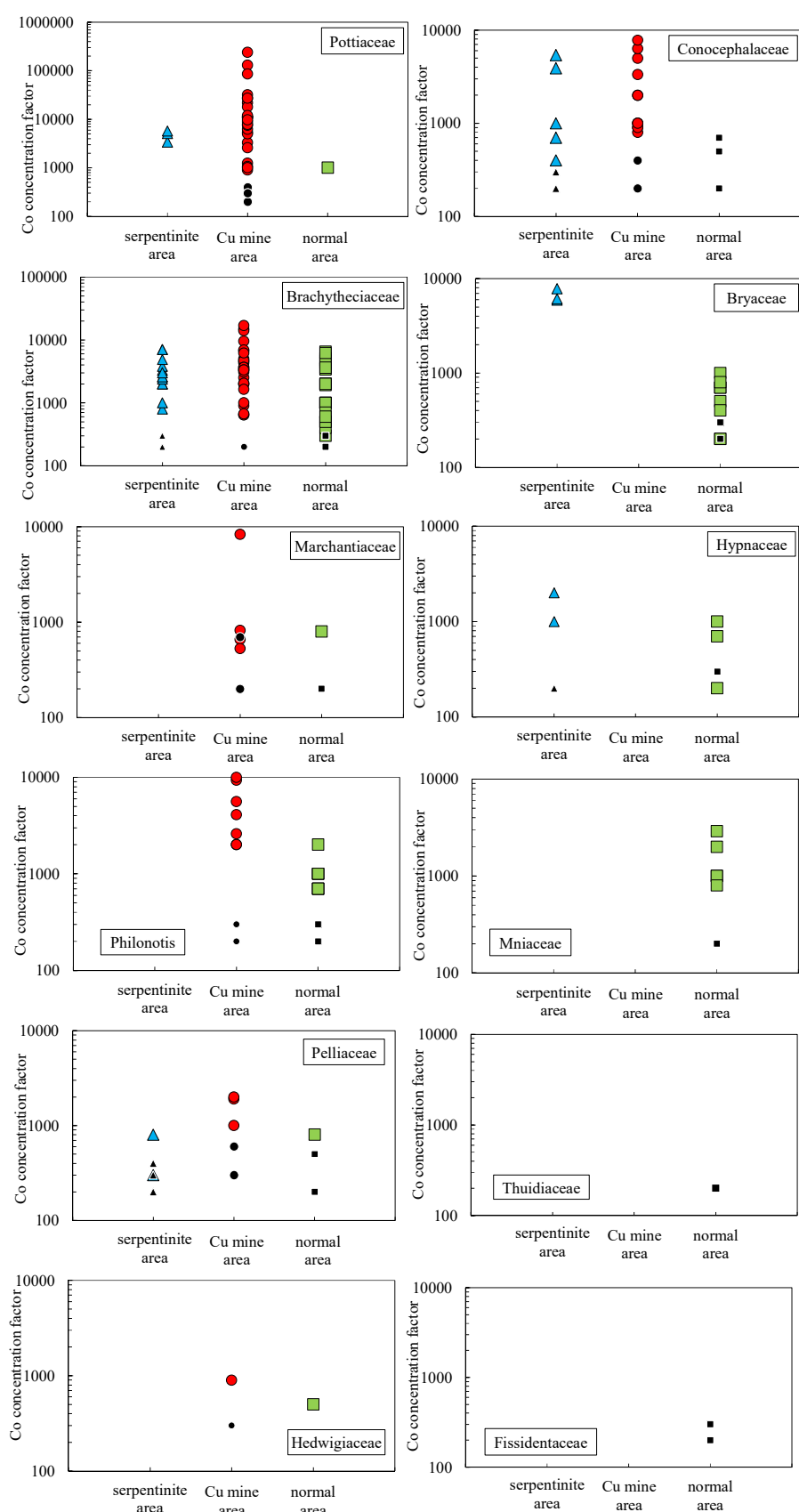


図 6-19 地質条件別の各種 Bryophyta のコバルトの濃縮係数

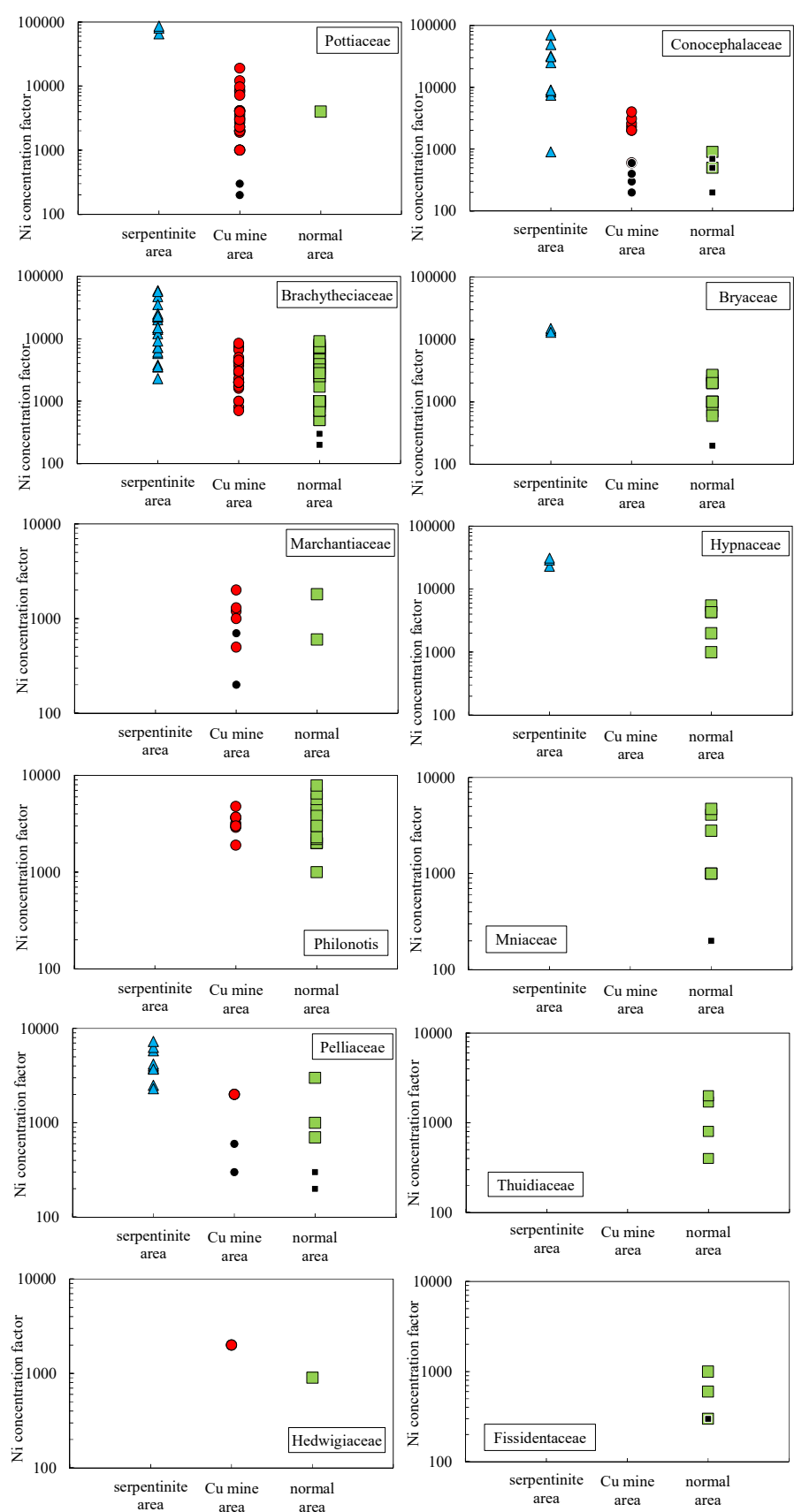


図 6-20 地質条件別の各種 Bryophyta のニッケルの濃縮係数

他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 200~19,000, Brachytheciaceae : 200~9,100, Pelliaceae : 200~3,000, Conocephalaceae : 200~4,000, Bryaceae : 200~2,700, Hypnaceae : 1,000~5,500) よりも高い。

6.8.3 項より, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるニッケル濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高かった。そのため, これらの種類の Bryophyta におけるニッケルの濃縮係数と地質条件の関係は, ニッケル濃度と同じ結果を示した。また, ニッケルの高濃度の供給源をもつ蛇紋岩による影響がある蛇紋岩エリアにおいて, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae のニッケルの濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, これらの種類の Bryophyta はニッケルに対する耐性をもつと考えられる。

一方, Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 蛇紋岩エリアにおいて採取できなかった。そのため, 蛇紋岩による影響について検討できなかった。

#### 6.9.4 亜鉛の濃縮係数

図 6-21 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の亜鉛の濃縮係数を示す。Pottiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は, それぞれ, 1,000~64,000, 19,000~120,000, 10,000~32,000, 5,500~12,000, 900~16,000 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 7,300~11,000, Philonotis : 900~25,000, Pelliaceae : 3,700~9,900, Hedwigiaceae : 5,500, Conocephalaceae : 4,900~13,000) よりも高い。一方, Brachytheciaceae, Marchantiaceae の銅鉾山エリアにおける亜鉛の濃縮係数は, それぞれ, 750~74,000, 500~11,000 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Brachytheciaceae : 2,900~110,000, Marchantiaceae : 7,700~10,000) より低いと同程度であった。

6.8.4 項より, Pottiaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおける亜鉛濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高く, Brachytheciaceae の銅鉾山エリアにおける亜鉛濃度は, 他のエリアにおける濃度より低かった。そのため, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と同じ結果を示したが, Marchantiaceae における亜鉛の濃縮係数と地質条件の関係は亜鉛濃度と異なる結果を示した。このことから, 亜鉛の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, Pottiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae の亜鉛の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, それらの種類の Bryophyta は亜鉛に対する耐性をもつと考えられる。Marchantiaceae については, 6.8.4 項より, 廃銅鉾山の影響を反映することがわかったが, 銅鉾山エリアにおける亜鉛の濃縮係数が他のエリアと同程度であったため, Marchantiaceae の亜鉛の濃

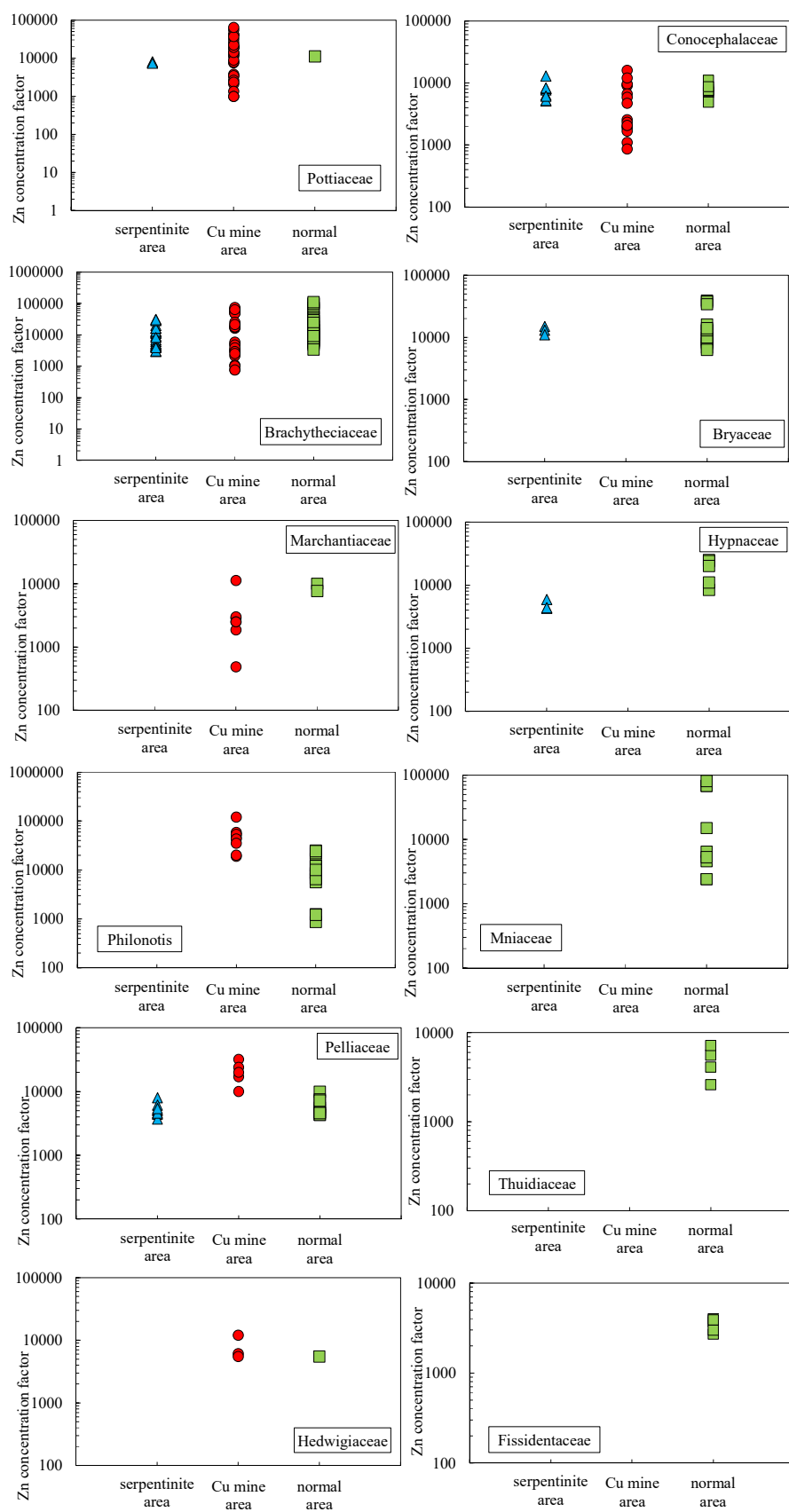


図 6-21 地質条件別の各種 Bryophyta の亜鉛の濃縮係数

縮係数の上限が 11,000 程度なのではないかと考えられる。

一方, Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 銅鉾山エリアにおいて採取できなかった。そのため, 銅鉾山による影響について検討できなかった。

#### 6.9.5 鉄の濃縮係数

図 6-22 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta の鉄の濃縮係数を示す。Brachytheciaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数は, それぞれ, 47,000~5,800,000, 10,000~1,900,000 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Brachytheciaceae : 22,000~1,700,000, Conocephalaceae : 11,000~1,300,000) よりも高い。一方, Pottiaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae の銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数は, それぞれ, 48,000~1,800,000, 7,300~1,900,000, 53,000~3,700,000, 920,000~1,400,000 で, それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 1,100,000~1,500,000, Marchantiaceae : 590,000~1,500,000, Philonotis : 580,000~3,400,000, Hedwigiaceae : 970,000) と同程度であった。また, Pelliaceae の銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数は 80,000~330,000 で, 他のエリアにおける濃縮係数 (66,000~810,000) より低かった。

6.8.5 項より, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Conocephalaceae の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高く, Pelliaceae の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は, 他のエリアにおける濃度より低く, Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae の銅鉾山エリアにおける鉄濃度は, 他のエリアと同程度であった。そのため, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Pelliaceae, Hedwigiaceae, Conocephalaceae における鉄の濃縮係数と地質条件の関係は鉄濃度と同じ結果を示したが, Pottiaceae における鉄の濃縮係数と地質条件の関係は鉄濃度と異なる結果を示した。これらのことから, 鉄の高濃度の供給源をもつ廃銅鉾山からの排水や土粒子による影響がある銅鉾山エリアにおいて, Brachytheciaceae, Conocephalaceae の鉄の濃縮係数は他のエリアよりも高かったため, それらの種類の Bryophyta は鉄に対する耐性をもつと考えられる。Pottiaceae については, 6.8.5 項より, 廃銅鉾山の影響を反映することがわかったが, 銅鉾山エリアにおける鉄の濃縮係数が他のエリアと同程度であったため, Pottiaceae の鉄の濃縮係数の上限が 1,800,000 程度なのではないかと考えられる。

一方, Bryaceae, Hypnaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 銅鉾山エリアにおいて採取できなかった。そのため, 廃銅鉾山による影響について検討できなかった。

#### 6.9.6 マンガンの濃縮係数

図 6-23 に地質条件別に分類した各種 Bryophyta のマンガンの濃縮係数を示す。Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Bryaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるマンガンの濃縮係数は, それぞれ, 62,000~86,000, 6,500~2,300,000,

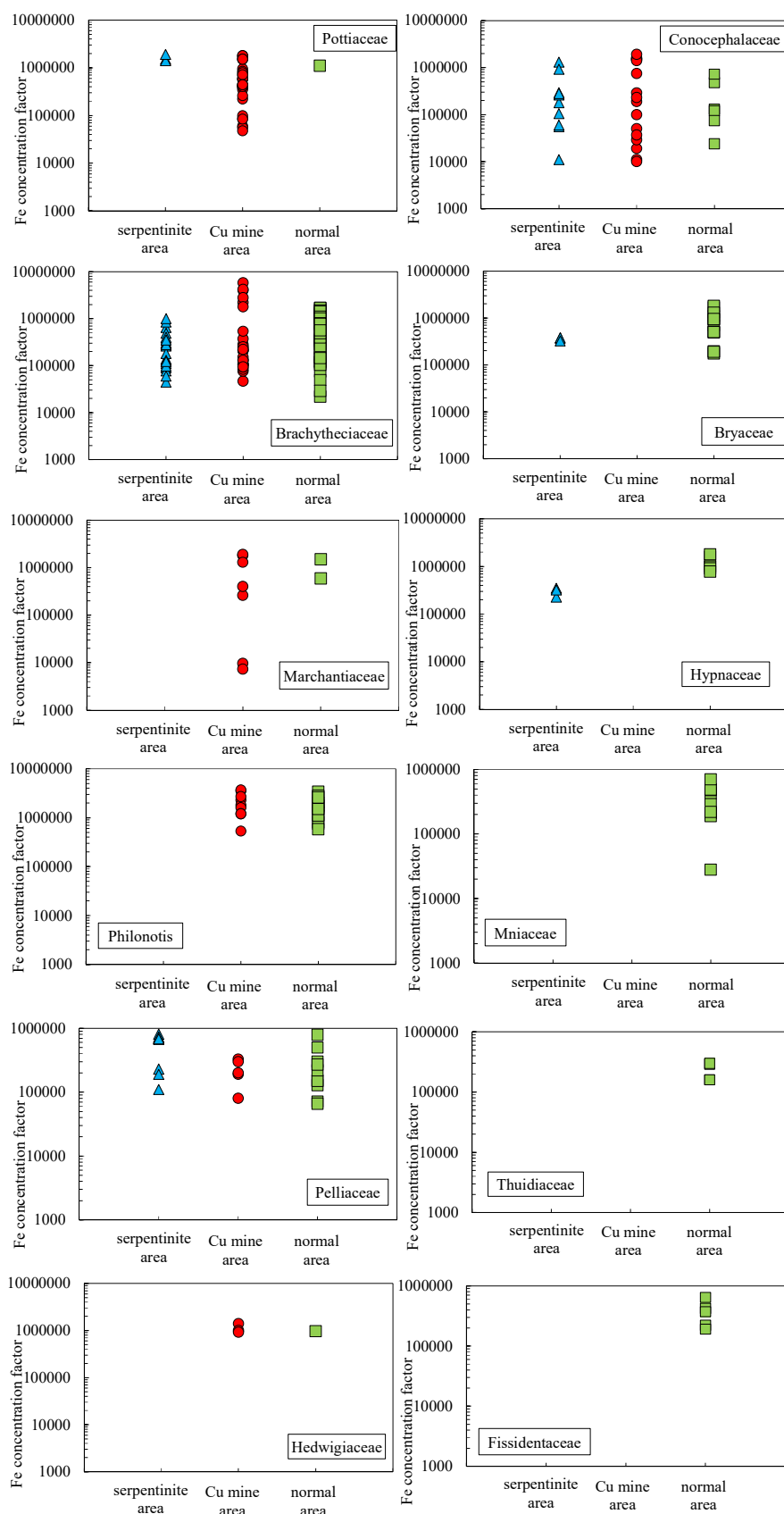


図 6-22 地質条件別の各種 Bryophyta の鉄の濃縮係数

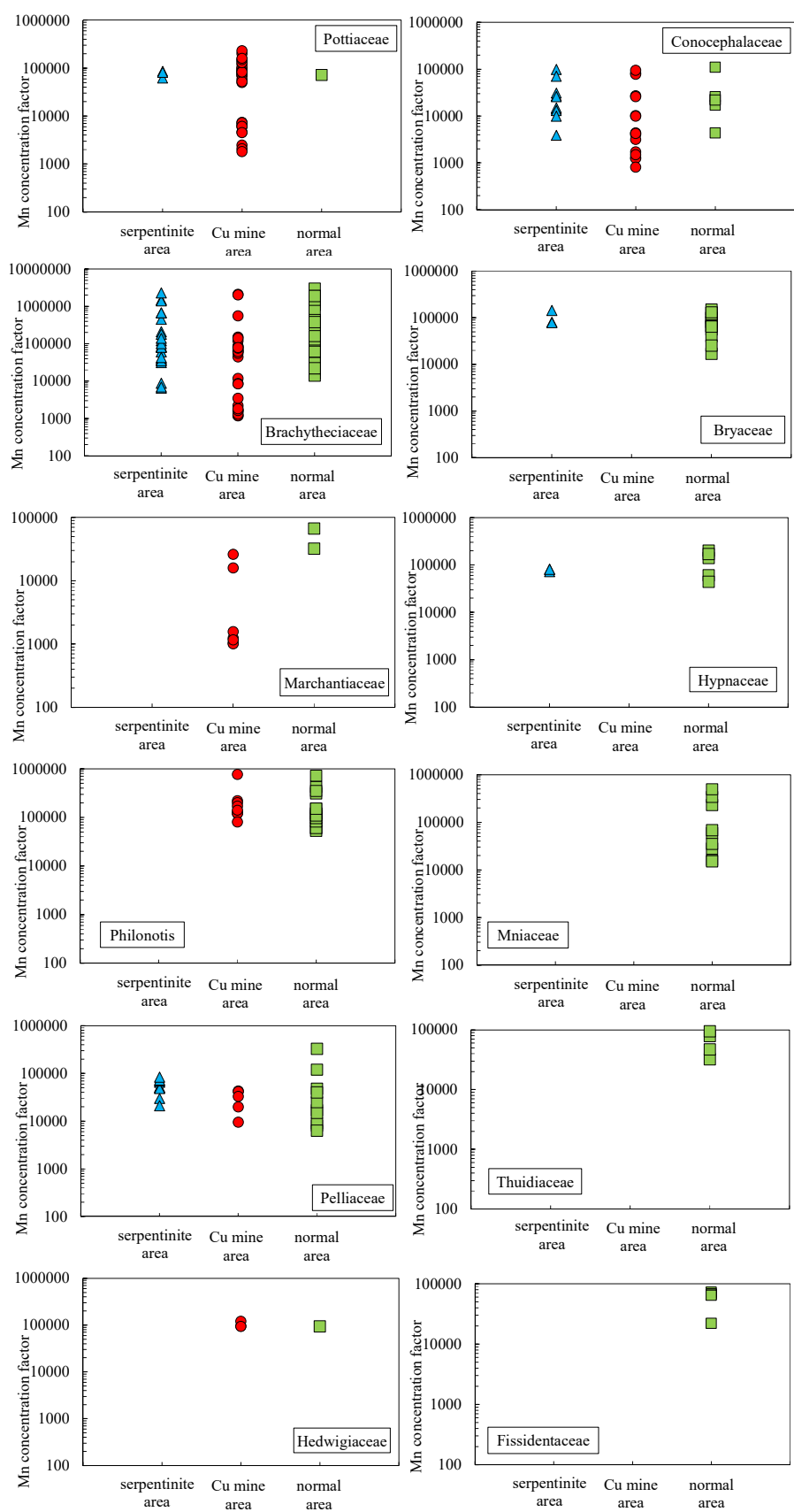


図 6-23 地質条件別の各種 Bryophyta のマンガンの濃縮係数

21,000～84,000, 3,900～99,000, 78,000～140,000, 72,000～81,000 で、それらの Bryophyta の他のエリアにおける濃縮係数 (Pottiaceae : 1,800～230,000, Brachytheciaceae : 1,200～3,000,000, Pelliaceae : 6,300～330,000, Conocephalaceae : 800～110,000, Bryaceae : 17,000～110,000, Hypnaceae : 40,000～200,000) より高くなかった. 6.8.6 項より, Bryaceae の蛇紋岩エリアにおけるマンガン濃度は, 他のエリアにおける濃度より高く, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae の蛇紋岩エリアにおけるマンガン濃度は, 他のエリアにおける濃度よりも高くなかった. そのため, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガン濃度と同じ結果を示したが, Bryaceae におけるマンガンの濃縮係数と地質条件の関係はマンガン濃度と異なる結果を示した.

6.8.6 項のマンガン濃度と地質条件の関係の考察より, Bryaceae のマンガン濃度は, 蛇紋岩の影響を反映し, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae のマンガン濃度は, 地質条件による影響を明瞭に反映しないことがわかったが, 本項においては, 黄鉄鉱よりもマンガンの含有量が多い蛇紋岩を有する蛇紋岩エリアにおける濃縮係数は, それらの Bryophyta すべてで高くなかった. そのため, Pottiaceae, Brachytheciaceae, Pelliaceae, Conocephalaceae, Hypnaceae については, マンガンの濃縮係数からも地質条件との明瞭な関係性を見出せなかった. Bryaceae については, 6.8.6 項より, 蛇紋岩の影響を反映することがわかったが, 蛇紋岩エリアにおけるマンガンの濃縮係数が他のエリアと同程度であったため, Bryaceae のマンガンの濃縮係数の上限が 140,000 程度なのではないかと考えられる.

一方, Marchantiaceae, Philonotis, Hedwigiaceae, Mniaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は, 蛇紋岩エリアにおいて採取できなかった. そのため, 蛇紋岩による影響について検討できなかった.

## 6.10 まとめ

本章では, 各種 Bryophyta の重金属濃度と地質条件の関係性について議論を行なった. 紀の川流域全体の河川で Bryophyta を採取し, 重金属濃度を調査した結果, 廃銅鉱山の下流において, Bryophyta の銅濃度が 120～27,000mg/kg-dry, コバルト濃度が 25～2,400mg/kg-dry, ニッケル濃度が 97～190mg/kg-dry, 亜鉛濃度が 460～8,900mg/kg-dry, 鉄濃度が 27,000～58,000mg/kg-dry と流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった. 廃銅鉱山中の黄鉄鉱は多くの銅, コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄が含まれることから, 廃銅鉱山下流の Bryophyta の銅, コバルト, ニッケル, 亜鉛, 鉄の濃度が高い原因は, 廃銅鉱山からの排水や土粒子によるものと考えられた.

また, 蛇紋岩の下流において, Bryophyta のコバルト濃度が 30～78mg/kg-dry, ニッケル濃度が 58～860mg/kg-dry と流域全体の濃度分布状況からみて高い濃度を示す地点があった. 蛇紋岩にはニッケルやコバルトが多く含まれることから, 蛇紋岩下流の



Bryophyta のコバルト、ニッケルの濃度が高い原因は、蛇紋岩による影響であると考えられた。

また、上記の高い濃度を示す地点を除く地点の Bryophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度は、それぞれ、4~110mg/kg-dry, 2~20 mg/kg-dry, 2~55 mg/kg-dry, 24~390 mg/kg-dry, 220~23,000 mg/kg-dry であったため、それらの濃度は紀の川流域における河川の Bryophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄のバックグラウンド濃度であると考えられた。

Bryophyta のマンガン濃度の流域内分布より、マンガンを多く含む蛇紋岩が存在しない地点で最も高い濃度となり、また、マンガン含有量が蛇紋岩よりも少ない黄鉄鉱が存在する廃銅鉱山下流における Bryophyta のマンガン濃度が蛇紋岩下流の濃度よりも高かったため、Bryophyta のマンガン濃度は地質条件との明瞭な関係を示さず、バックグラウンド濃度についても把握できなかった。

各種 Bryophyta の体内の重金属濃度は、Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Mniaceae において、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度は相対的に低かった。Pelliaceae, Hedwigiaceae, Bryaceae, Hypnaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度は相対的に低かった。Conocephalaceae の銅濃度、鉄濃度、マンガン濃度は相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度は相対的に低かった。既往研究結果と本研究による各種 Bryophyta の重金属濃度の比較の結果、各種 Bryophyta の重金属含有量の相対的差異および重金属濃度自体の差異については、主に、地質条件の違いや本研究で採取されなかった種類の Bryophyta との重金属濃度特性の違いが原因と考えられた。

また、Pottiaceae において、既往研究の生息地質の銅濃度が本研究の廃銅鉱山の黄鉄鉱中の銅濃度より高かったにもかかわらず、既往研究と本研究の Pottiaceae の銅濃度の最大値は、それぞれ、26,000 mg/kg-dry, 27,000mg/kg-dry と同程度であったため、Pottiaceae の一種である *Scopelophila cataractae* の銅蓄積能は最大で乾燥重量の 3% という既往研究結果を支持する結果となった。

Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛の濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリア、一般エリアに比べ銅鉱山エリアにおいて高く、また、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲および高い濃縮係数を示した。さらに、Pottiaceae は、銅鉱山エリアにて特異的に高い出現率を示した。そのため、Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛の濃度は、廃銅鉱山の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられた。

Pottiaceae のニッケルの濃度、濃縮係数は、銅鉱山エリア、一般エリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高く、また、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示した。Pottiaceae の蛇紋岩エリアにおける出

現率は高くないが、調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで最も高い濃度を示すことから、*Pottiaceae* の生息の有無が指標となり得る。そのため、*Pottiaceae* のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を反映しているとともに、ニッケルの影響を示す指標として有用であると考えられた。

*Brachytheciaceae* において、鉄の濃度、濃縮係数は調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲および最も高い濃縮係数を示し、また、銅、コバルト、ニッケルの濃度、濃縮係数は、調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで、高い濃度と広い濃度範囲および高い濃縮係数を示した。さらに、*Brachytheciaceae* の鉄、銅、コバルトの濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリア、一般エリアに比べ銅鉾山エリアにおいて高く、ニッケルの濃度、濃縮係数は、銅鉾山エリア、一般エリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高かった。また、*Brachytheciaceae* は、調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで最も高い出現頻度を示すとともに、すべての地質条件で高い出現率を示したことから、生息範囲が幅広く、採取しやすいと考えられる。そのため、*Brachytheciaceae* の鉄、銅、コバルト、ニッケルの濃度は、銅鉾山や蛇紋岩といった地質条件の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられる。

マンガン濃度において、*Bryaceae* は、調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで唯一、他のエリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高かったが、濃縮係数は他のエリアに比べ蛇紋岩エリアにおいて高くなく、また、調査対象とした各種 *Bryophyta* のうちで、濃度、濃度範囲および濃縮係数は高くなく、出現頻度も低かったため、マンガンの影響を示す指標として有用な *Bryophyta* は特定できなかった。

## 第7章 まとめ

河川における自然由来の重金属による生物への影響を調べるためには、河川水や河川堆積物（土砂や底泥）の重金属濃度を測定する方法がある。河川水中の重金属濃度は、一般的にきわめて低く、また、流量変動により変化しやすい。河川堆積物中の重金属は、可溶性の成分と不溶性の成分があり、河川では多くの物質は溶出している。したがって、堆積物中の重金属の全量濃度を測定しても、実際の環境で移動している重金属濃度や重金属量を反映していない。そのため、河川水および河川堆積物の重金属濃度は、必ずしも生物への影響を調べる上で、指標とはならない。

一方、河川で見られる底生動物や水生植物は、水中や堆積物から重金属を長期的に摂取して蓄積するため、河川に生息する底生動物と水生植物の重金属濃度は、実際に影響を与えている重金属の影響を反映していると考えられ、かつ、一般的に河川水の重金属濃度よりもはるかに高いため、測定が容易である。そこで、本研究では、底生動物や水生植物の重金属濃度が、どのように環境を反映して変化するかを調べるために、紀の川流域において底生動物と水生植物の重金属濃度を測定した。

紀の川流域では、流域の北側に中生代の重金属濃度が低い泥岩、砂岩、礫岩で構成される和泉層群、南側の三波川変成岩中に、マンガン濃度が高い紅廉片岩、ニッケル、クロム濃度の高い蛇紋岩、銅、硫黄、鉄、コバルト濃度が高い含銅硫化鉄鉱床が分布する。また、紀の川流域は、都市化があまり進んでいないため、地質条件の影響が反映されやすいと考えられる。そのため、紀の川流域を調べることで、地質条件の違いによる重金属の生物環境への影響を把握することが可能であると考え、研究を行った。

河川水のマグネシウムイオン濃度および  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  当量比は、蛇紋岩エリアで他のエリアより高かったため、河川水の主要化学成分では地質条件の影響を顕著に反映したが、重金属イオン濃度では、分析値のほとんどが検出限界（0.01ppm）未満であったことから、河川水の重金属イオン濃度では、地質条件の違いによる影響を把握することが困難であった。

底生動物および水生植物の銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度は、河川水よりも高かったため、河川流域の地質条件の影響を把握するために有用であると考えられた。

Potamonidae, Corydalidae の幼虫, Odonata の幼虫, Plecoptera の幼虫, Tipulidae の幼虫, Ephemeroptera の幼虫, Corixidae は、体内において、鉄濃度、マンガン濃度、亜鉛濃度、銅濃度が相対的に高く、ニッケル濃度、コバルト濃度は相対的に低く、Trichoptera の幼虫は、体内において、鉄濃度、マンガン濃度、亜鉛濃度、ニッケル濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度は相対的に低く、底生動物の種類により体内の重金属種の相対量が異なることが確認された。Potamonidae, Trichoptera の幼虫, Corydalidae の幼虫, Plecoptera の幼虫, Ephemeroptera の幼虫の重金属濃度を既往文献と比較した結果、

底生動物の体内における重金属含有量の相対的差異および重金属濃度自体の差異については、地質条件や調査地点の汚染状況の違いが関係すると考えられた。

*Tipulidae* の幼虫の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度、濃縮係数は、銅鉾山エリアにおいて他のエリアより高く、また、高い濃度と広い濃度範囲、高い濃縮係数を示し、かつ、高い出現頻度および銅鉾山エリアを含む複数の地質条件での出現を示したため、*Tipulidae* の幼虫の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉾山の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として、調査対象とした底生動物のうちで最も有用であると考えられた。

*Trichoptera* の幼虫のニッケルの濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリアにおいて他のエリアより高く、また、調査対象の底生動物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示し、出現頻度は低くなく、すべての地質条件で出現したため、*Trichoptera* の幼虫のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を反映しているとともに、ニッケルの影響を示す指標として、調査対象とした底生動物のうちで最も有用であると考えられた。

一方、マンガンの濃度、濃縮係数は、すべての底生動物において、キースラガーよりもマンガン含有量が多い蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアは、他のエリアより高くなかったため、底生動物のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映せず指標としては利用できないと考えられた。

*Corydalidae* の幼虫の銅、コバルトの濃度は、同程度の個体重量で比較すると、銅鉾山エリアを含む地域の方が一般エリアよりも1桁高かったため、地質条件の違いを反映していると考えられ、同程度の個体重量で比較する場合、*Corydalidae* の幼虫は、銅、コバルトによる影響を示す指標として有用であると考えられた。

*Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Coix lacryma-jobi* は、体内において、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度は相対的に低く、*Reynoutria japonica* は、体内において、銅濃度、鉄濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度、マンガン濃度は相対的に低く、水生植物の種類により体内の重金属種の相対量が異なることが確認された。*Phragmites*, *Pterophyta*, *Bryophyta*, *Reynoutria japonica* の重金属濃度を既往文献と比較した結果、植物体内における重金属含有量の相対的差異については、主に、地質条件等の環境条件が、それらの植物の重金属濃度自体の差異については、主に、地質条件等の環境条件や植物の分析部位、採取した植物の種の違いが関係すると考えられた。

*Bryophyta* の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度、濃縮係数は、銅鉾山エリアにおいて他のエリアより高く、また、ニッケルの濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリアにおいて他のエリアより高く、さらに、調査対象とした水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示し、加えて、すべての地質条件で高い出現率を示したため、*Bryophyta* の銅、コバルト、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉾山の影響を、ニッケル濃度

は、蛇紋岩の影響を示す指標として、調査対象とした水生植物のうちで最も有用であると考えられた。また、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄について、Bryophyta は、調査対象としたすべての底生動物、水生植物のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示したため、Bryophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度は、地質条件の違いを表す指標として最も有用であると考えられた。

一方、マンガン濃度は、蛇紋岩エリアで採取できた Pterophyta, Bryophyta, Reynoutria japonica, Coix lacryma-jobi において、キースラガーよりもマンガン含有量が多い蛇紋岩が存在する蛇紋岩エリアは、他のエリアより高くなかったため、それらの水生植物のマンガン濃度は、地質条件による影響を明瞭に反映せず指標としては利用できないと考えられた。

水生植物の部位別の重金属濃度を比較した結果、Phragmites の茎と Coix lacryma-jobi の茎では亜鉛、Phragmites の根では、銅、コバルト、ニッケル、鉄、マンガン、Pterophyta の根と Reynoutria japonica の根では、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄、マンガン、Coix lacryma-jobi の根では、銅、コバルト、鉄、マンガンを、それぞれ、他の部位よりも高い濃度を示したことから、それらの部位において、それらの重金属が最も多く蓄積すると考えられた。

Bryophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度の流域内分布より、廃銅鉱山の下流において、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄が、蛇紋岩の下流において、コバルト、ニッケルが高い濃度を示す地点があったが、廃銅鉱山中の黄鉄鉱には多くの銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄が、蛇紋岩には多くのニッケルやコバルトが含まれることから、Bryophyta の銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄の濃度は、廃銅鉱山または蛇紋岩またはその両方の影響を反映することが考えられた。

一方、Bryophyta のマンガン濃度の流域内分布より、マンガンを多く含む蛇紋岩が存在しない地点で最も高い濃度となり、また、マンガン含有量が蛇紋岩よりも少ない黄鉄鉱が存在する廃銅鉱山下流における Bryophyta のマンガン濃度が蛇紋岩下流の濃度よりも高かったため、Bryophyta のマンガン濃度は地質条件との明瞭な関係を示さなかった。

Pottiaceae, Brachytheciaceae, Marchantiaceae, Philonotis, Mniaceae において、銅濃度、亜鉛濃度、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度は相対的に低く、Pelliaceae, Hedwigiaceae, Bryaceae, Hypnaceae, Thuidiaceae, Fissidentaceae は、鉄濃度、マンガン濃度が相対的に高く、銅濃度、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度は相対的に低く、Conocephalaceae の銅濃度、鉄濃度、マンガン濃度は相対的に高く、コバルト濃度、ニッケル濃度、亜鉛濃度は相対的に低く、Bryophyta の種類により体内の重金属種の相対量が異なることが確認された。各種 Bryophyta の重金属濃度を既往文献と比較した結果、各種 Bryophyta における重金属含有量の相対的差異および重金属濃度自体の差異については、主に、地質条件の違いや本研究で採取されなかった種類の Bryophyta との重金属濃度特性の違いが関係すると考えられた。

Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛の濃度、濃縮係数は、銅鉱山エリアにおいて他のエリアより高く、また、研究対象とした各種 Bryophyta のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲および高い濃縮係数を示し、さらに、銅鉱山エリアにて特異的に高い出現率を示したため、Pottiaceae の銅、コバルト、亜鉛の濃度は、廃銅鉱山の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられた。

Pottiaceae のニッケルの濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリアにおいて他のエリアより高く、また、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで、最も高い濃度と最も広い濃度範囲、最も高い濃縮係数を示し、蛇紋岩エリアでも出現がみられることから、Pottiaceae のニッケル濃度は、蛇紋岩の影響を反映しているとともに、ニッケルの影響を示す指標として有用であると考えられた。

Brachytheciaceae において、鉄の濃度、濃縮係数は、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで最も高い濃度と最も広い濃度範囲および最も高い濃縮係数を示し、銅、コバルト、ニッケルの濃度、濃縮係数は、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで高い濃度と広い濃度範囲および高い濃縮係数を示し、また、Brachytheciaceae の鉄、銅、コバルトの濃度、濃縮係数は、銅鉱山エリアにおいて他のエリアより高く、ニッケルの濃度、濃縮係数は、蛇紋岩エリアにおいて他のエリアより高く、さらに、研究対象とした各種 Bryophyta のうちで最も高い出現頻度を示すとともに、すべての地質条件で高い出現率を示し、生息範囲が幅広く、採取しやすいことから、Brachytheciaceae の鉄、銅、コバルト、ニッケルの濃度は、銅鉱山や蛇紋岩といった地質条件の影響を反映しているとともに、それらの重金属の影響を示す指標として有用であると考えられた。

マンガンについては、Bryaceae が調査対象とした各種 Bryophyta のうちで唯一、蛇紋岩エリアにおいて他のエリアよりマンガン濃度が高かったが、蛇紋岩エリアの濃縮係数は他のエリアに比べて高くなく、また、調査対象とした各種 Bryophyta のうちで、濃度、濃度範囲および濃縮係数は高くなく、出現頻度も低かったため、マンガンの影響を示す指標として有用な Bryophyta は特定できなかった。

以上のことから、紀の川流域における底生動物と水生植物の重金属濃度は、地質条件の影響を把握するために有用であるとともに、それらの中でも、銅、コバルト、ニッケルに対しては Pottiaceae と Brachytheciaceae の Bryophyta が、亜鉛に対しては Pottiaceae の Bryophyta が、鉄に対しては Brachytheciaceae の Bryophyta が、調査対象とした底生動物と水生植物のなかで最も有用であることが推定された。これらの結果は、Pottiaceae と Brachytheciaceae の Bryophyta の重金属濃度が、河川における重金属汚染の有無を把握するための指標となり得ることを示しており、これらの Bryophyta の重金属濃度が他の河川流域の重金属汚染指標として利用できるものと考えられる。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、和歌山大学システム工学部システム工学科の井伊博行教授より、多大なるご指導、ご鞭撻、ならびに、社会人学生という立場にご理解頂いたうえで研究遂行における多大なご配慮を賜り、無事、本論文をまとめるに至りました。ここに深甚なる謝意を表します。また、和歌山大学システム工学部システム工学科 谷口正伸助教には、主に、分析機器、実験機器の利用にあたり多大なご協力を頂きました。ここに謝意を表します。さらに、本研究に関連してご協力を頂いた多くの方々に謝意を表します。

## 参考文献

### 第1章

- 1-1) 環境省：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について（通知），<http://www.env.go.jp/hourei/05/000106.html>，2003.
- 1-2) 環境省：水生生物の保全に係る水質環境基準の項目追加等に係る環境省告示について（お知らせ），<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=15592>，2012.
- 1-3) 環境省：水生生物の保全に係る水質環境基準の項目追加等に係る環境省告示について（お知らせ），<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=16494>，2013.
- 1-4) 環境省：（お知らせ）水質汚濁に係る環境基準の追加等に係る告示改正について，<http://www.env.go.jp/press/102287.html>，2016.
- 1-5) 渡辺義人，渡辺圭子：河川の水生植物を用いた水質モニタリングの基礎的研究ー水生植物における Cu, Zn の濃度とその吸収ー，信州の自然環境モニタリングと環境科学の総合化に関する研究，pp.21-26，1981.
- 1-6) 御勢久右衛門：奈良県立里，川股両鉦山及び和歌山県飯盛鉦山の廃水の河川生物に及ぼす影響，日本生態学会誌，Vol.10，No.1，pp.38-45，1960.
- 1-7) 相澤省一，角田敦子，安田政次，角田欣一，板橋英之：利根川水系に生息するトビケラ幼虫の重金属元素含量とその季節変動，分析化学，58 巻，4 号，pp.273-285，2009.
- 1-8) 相沢省一，角田欣一，赤塚昌義，井上定夫，赤岩英夫：重金属汚染環境指標生物としてのトビケラの評価，分析化学，Vol.43，pp.865-871，1994.
- 1-9) 栃本博：河川の微量元素汚染指標生物としての水生昆虫ヒゲナガカワトビケラに関する研究ーカドミウムと銅ー，水環境学会誌，第 17 巻，第 11 号，pp.737-743，1994.
- 1-10) Akihiro Fujino and Hiroyuki Ii: Importance of Corydalidae as an index of metal contamination of river, Int. J. of Geomate, Vol.9, No.2, pp.1483-1490, 2015.
- 1-11) N.H. Tarras-Wahlberg, A. Flachier, S.N. Lane, O. Sangfors: Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador, The Science of the Total Environment, 278, pp.239-261, 2001.
- 1-12) 石崎修造，浜田尚武：佐須川と瀬川の底生動物相とヘビトンボ科幼虫の重金属含有量，長崎県衛生公害研究所報，第 28 号，pp.106-113，1986.
- 1-13) Nehring R.B. : Aquatic insects as biological monitors of heavy metal pollution, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 15, (2), pp.147-154, 1976.
- 1-14) 石崎修造，山之内公子：佐須川及び瀬川の底生動物相とカゲロウ中の重金属濃度，長崎県衛生公害研究所報，第 30 号，pp.46-52，1987.



- 1-15) 畠山成久, 福嶋悟, 佐竹潔: 重金属汚染河川 (梯川水系) における底生生物相の回復過程に関して, 国立公害研究所研究報告, 第 114 号, pp.193-206, 1988.
- 1-16) 畠山成久, 佐竹潔, 福島悟: 重金属汚染河川の生物相の解析 I エルモンヒラタカゲロウの生息密度及びコカゲロウ中の重金属濃度, 国立公害研究所研究報告, 第 99 号, pp.15-33, 1986.
- 1-17) Hiroyuki Ii and Akio Nishida: Effectiveness of using river insect larvae as an index of Cu, Zn and As contaminations in rivers, Japan, Int. J. of Geomate, Vol.12, No.33, pp.153-159, 2017.
- 1-18) 山田隆史, 墨田迪彰, 中西良明, 本浄高治: 石川県旧銅鉾山下の河川における付着珪藻群集の分布と化学種分析からみた重金属汚染状態, 分析化学, 53 巻, 9 号, pp.883-889, 2004.
- 1-19) 佐々木清一: ヨシが含有する化学汚染物質に着目した河川流域環境特性, 地盤工学会誌, 第 55 号-8 (通巻 595 号), pp.28-30, 2007.
- 1-20) 荻野激, 遠藤祐司, 黒沢邦彦: 坑内水が流入する湿地における水, 土壌および植物の重金属濃度, 北海道立地質研究所報告, 第 72 号, pp.115-120, 2001.
- 1-21) 本浄高治: 重金属と指標植物-自然環境の回復-, 日本海域研究所報告, 第 30 号, pp.171-193, 1999.
- 1-22) 荻野激, 遠藤祐司: 植物の金属成分蓄積に関する基礎資料, 北海道立地質研究所報告, 第 80 号, pp.133-139, 2009.
- 1-23) 村田勝夫, 白石奈那: シダ植物 “ヘビノネゴザ” の phytoremediation 効果と銅の分析の研究, 鳴門教育大学研究紀要, 第 23 巻, pp.293-303, 2008.
- 1-24) 酒井雄一郎, 福岡辰彦, 本浄高治: 耐重金属性シダ植物“ヘビノネゴザ”における鉛の組織内分布と形態, 日本化学会誌, No.5, pp.416-421, 1991.
- 1-25) 岡田 弘, 榊原正幸, 末岡裕理, 世良耕一郎: 重金属汚染された河川流域における自生ヘビノネゴザの重金属集積に関する研究, NMCC 共同利用研究成果報文集, 22, pp.168-184, 2015.
- 1-26) 西岡洋, 小寺浩史: シダ植物中の重金属について, 環境技術, Vol.34, No.5, pp.61-65, 2005.
- 1-27) 佐竹研一: ホンモンジゴケと銅 (1) -ホンモンジゴケの分布-, 日本蘚苔類学会会報, 第 5 巻 第 4 号, pp.49-53, 1990.
- 1-28) 野村俊尚: ホンモンジゴケにおける銅耐性と細胞分化に関する研究, 東京大学学位論文要旨, 4p., 2011.
- 1-29) 野村俊尚, 井藤賀 操, 榊原 均: 植物の生物機能を用いた金属回収技術, 化学と生物, Vol.52, No.2, pp.121-126, 2014.
- 1-30) LAURA R. E. BRISCOE, TANNER B. HARRIS and WILLIAM BROUSSARD: BRYOPHYTES OF ADJACENT SERPENTINE AND GRANITE OUTCROPS ON

THE DEER ISLES, MAINE, U.S.A., RHODORA, Vol.111, No.945, pp.1-20, 2009.

- 1-31) Yoshio Aikawa, Iwao Nagano, Shunjiro Sakamoto, Masaya Nishiyama and Satoshi Matsumoto: Contents of Heavy Metal Elements in Copper Mosses: *Scopelophila ligulata*, *Scopelophila cataractae*, and *Mielichhoferia japonica* and Their Substrates, *Soil Science and Plant Nutrition*, 45 (4), pp.835-842, 1999.
- 1-32) 石橋龍吾, 杉泰昭, 木藤壽正: 環境指標としての着生鮮類中の重金属濃度, 大気汚染学会誌, 第 17 巻, 第 1 号, pp.63-69, 1982.

## 第 2 章

- 2-1) 国土交通省近畿地方整備局河川部: 紀の川水系紀の川, <http://www.kkr.mlit.go.jp/river/kasen/kinokawa.html>
- 2-2) 和歌山県: 紀の川 (きのかわ), [http://www.pref.wakayama.lg.jp/prefg/032100/kekka\\_suisitu/koukyou/kino.html](http://www.pref.wakayama.lg.jp/prefg/032100/kekka_suisitu/koukyou/kino.html)
- 2-3) 矢田武雄, 津村光則, 土井 浩, 坂本雅城: わかやまの石, 20p., 2002.
- 2-4) 奈良県: 紀の川 (吉野川) 水系河川整備計画, pp.1-3, 2010.
- 2-5) 産業技術総合研究所 地質調査総合センター: シームレス地質図, <https://gbank.gsj.jp/seamless/seamless2015/2d/>
- 2-6) 伊藤司郎: 微量元素による本邦含銅硫化鉄鉱床の地球化学的研究, 地質調査所月報, 第 27 巻, 第 5 号, pp.245-377, 1976.
- 2-7) 竹田英夫: わが国の層状含銅硫化鉄鉱床 (キースラガー) について, 地質ニュース, 94 号, pp.1-6, 1962.
- 2-8) 国立大学法人和歌山大学 紀州経済史文化史研究所: 戦前絵はがき目録 紀北 (紀ノ川筋 no.20-40), <http://www.wakayama-u.ac.jp/kisyuken/page-9.html>
- 2-9) 吉田善亮: 和歌山縣飯盛鉱山含銅硫化鉄鉱床調査, 地質調査所月報, 第 2 巻, 第 4~5 号, pp.18-22, 1951.
- 2-10) 古河機械金属株式会社: 沿革, <http://www.furukawakk.co.jp/corporate/history.html>
- 2-11) 持元宏: 日本の金属鉱山 鉱山事業所リスト (東海・北陸・近畿編), [http://www.miningjapan.org/mine/datacell\\_k/list4.html](http://www.miningjapan.org/mine/datacell_k/list4.html)
- 2-12) 倉敷市: 蛇紋岩, <http://www2.city.kurashiki.okayama.jp/musnat/geology/rock/igneous/rock/serpentine.html>
- 2-13) 和歌山県那賀振興局地域振興部: 龍門山登山コース, <http://www.pref.wakayama.lg.jp/prefg/130200/03/sangyou/kankouguides/ryumon/ryumon.html>
- 2-14) 紀の川市: キイシモツケ群生地, <http://www.city.kinokawa.lg.jp/kanko/park/kiisimotuke.html>
- 2-15) 兵庫県立 人と自然の博物館: 身近な川の水生昆虫を調べてみよう!, <http://muse.info.hitohaku.jp/kawamushi/index1.html>

- 2-16) 岡山理科大学生物地球学部生物地球学科 植物生態研究室(波田研):植物雑学事典, <http://had0.big.ous.ac.jp/plantsdic/zatsugakujiten.htm>
- 2-17) 岐阜聖徳学園大学教育学部川上研究室:進化する植物図鑑, <http://www.ha.shotoku.ac.jp/~kawa/KYO/SEIBUTSU/syokubutsu/SogoZukan/indextop.html>

### 第3章

- 3-1) 平山健, 神戸信和:5 万分の1 地質図幅説明書 吉野山, 工業技術院 地質調査所, 44p., 1957.
- 3-2) 志井田功, 諏訪兼位, 梅田甲子郎, 星野光雄:地域地質研究報告(5 万分の1 地質図幅) 山上ヶ岳地域の地質, 通商産業省工業技術院 地質調査所, 100p., 1989.
- 3-3) 神山貞二, 小島丈児ほか:和歌山県飯盛周辺地帯の地質と鉱床の位置 飯盛周辺地帯の地質鉱床に関する広域的総合的研究(その1), 鉱山地質, vo.14, no.68, pp.336-349, 1964.
- 3-4) 平山健, 神戸信和:5 万分の1 地質図幅説明書 高野山, 工業技術院 地質調査所, 41p., 1959.
- 3-5) 牧本博, 宮田隆夫, 水野清秀, 寒川旭:地域地質研究報告(5 万分の1 地質図幅) 粉河地域の地質, 独立行政法人 産業技術総合研究所 地質調査総合センター, 89p., 2004.
- 3-6) 水野直治:蛇紋岩質土壌の化学的特性と農作業の生理障害に関する研究, 北海道立農業試験場報告, 第29号, 87p., 1979.
- 3-7) 酒井昇, 石先千春, 千田侑, 下飯坂潤三:第二鉄イオンによる黄鉄鉱の溶解速度, 日本鉱業会誌, 103 巻, 1192 号, pp.395-400, 1987.
- 3-8) 下村光一郎, 若林信夫, 小野寺典好:横浜市内の中小河川の重金属類調査, 横浜市環境科学研究所報, 第29号, pp.126-132, 2005.
- 3-9) 小柴尚博・佐野豊:銅害地土壌に関する研究(第1報) 銅鉱山付近の土壌並びに河川水の銅含有量について, 島根大学農学部研究報告, 第1号, pp.135-138, 1967.
- 3-10) 三島聡子, 石割隼人:道路近傍における重金属の環境実態とリスク評価, 神奈川県環境科学センター研究報告, 第37号, pp.1-12, 2014.
- 3-11) 小林純:日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究, 農学研究, 48 巻, 2 号, pp.63-106, 1961.
- 3-12) 野地正保:蛇紋岩と土木工事(第2報) 一蛇紋岩地帯の陸水の水質一, 土木試験所月報, No.342, pp.1-22, 1981.

### 第4章

- 4-1) 国土交通省中国地方整備局太田川河川事務所:ヒメウスバガガンボ, <http://www.cgr.mlit.go.jp/oitagawa/Bio/aquatic/index130.htm>

- 4-2) 環境省 水・大気環境局, 国土交通省 水管理・国土保全局 編: 川の生きものを調べよう 水生生物による水質判定, 36p., 2012.
- 4-3) 渡邊泉, 秋山太一, 佐野翔一: 沖縄島北部やんばる地域の生態系における水銀分布と他元素との関係, 地球化学 45, pp.29-42, 2011.
- 4-4) 鈴木穰, 宮島潔ほか: 水生生態系から見た河川水質の評価に関する研究, 平成 16 年度下水道関係調査研究年次報告書集, pp.199-208, 2005.
- 4-5) 宮崎県: 宮崎県の地質と資源<第 4 版>, 第 3 章 地下資源 3.金属鉱床 (1) 含銅硫化鉄, <http://www.pref.miyazaki.lg.jp/contents/org/shoko/kogyo/m-geo/4th/03chap/331csf.htm>, 1981.

## 第 5 章

- 5-1) 大谷真司, 藤巻宏和, 世良耕一郎: 宮城県中部七北田川河口域の植物に含まれる重金属元素濃度と土壌中の重金属元素濃度, NMCC 共同利用研究成果報文集, 14, pp.69-80, 2006-2007.
- 5-2) 内海あずさ, 榊原正幸, 佐野栄, 世良耕一郎, 川又明德: 愛媛県西条市市ノ川鉱山周辺に自生する植物の重金属含有量, 愛媛大学理学部紀要, vol.15, pp.17-26, 2009.
- 5-3) W. Adlassnig, S. Sassmann, T. Lendl, S. Wernitznig, F. Hofhansl, I. Lang, I.K. Lichtscheidl: Metal contamination and retention of the former mining site Schwarzwand (Salzburg, Austria), Applied Geochemistry, 35, pp.196-206, 2013.
- 5-4) 伊藤じゅん, 齋藤義弘, ニツ川章二, 石井慶造, 世良耕一郎: 自然環境における食用植物の元素分析, NMCC 共同利用研究成果報文集, 13, pp.200-207, 2005.
- 5-5) K. Satake, K. Shibata, M. Nishikawa and K. Fuwa: Copper accumulation and location in the moss *Scopelophila cataractae*, Journal of bryology, Vol.15, Issue 2, pp.353-376, 1988.
- 5-6) Larisa Pekka, Hanna Halmeenpää, Frauke Ecke, Kari-Matti Vuori, Olga Mokrotovarova, Björn Öhlander and Johan Ingri: Assessing pollution in the Kola River, northwestern Russia, using metal concentrations in water and bryophytes, BOREAL ENVIRONMENT RESEARCH, 13, pp.15-30, 2008.
- 5-7) 岡山理科大学総合情報学部生物地球システム学科 波田善夫: コケ植物とその生育環境 一生態屋から見た独断的コケ植物の姿一, <http://had0.big.ous.ac.jp/thema/Moss/moss.htm>
- 5-8) 国立大学法人岡山大学資源植物科学研究所: 植物の生育を促進する微生物の研究, [http://www.rib.okayama-u.ac.jp/topics/topics\\_tani.html](http://www.rib.okayama-u.ac.jp/topics/topics_tani.html)

## 本論文に関連する研究業績

### [学会誌掲載論文・ジャーナル論文]

1. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Cu, Co, Cr and Ni of river water, river insect and water plant in the Kinokawa River catchment, International Journal of GEOMATE, Vol.10, No.1, pp.1600-1606, 2016.  
(ISSN: 2186-2982(Print), 2186-2990(Online), Japan, <http://www.geomatejournal.com/sites/default/files/articles/1600-1606-4326-Takuma-Feb-2016-corrected.pdf>)
2. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Cu, Co and Ni contamination index for river using river insects and river plants, International Journal of GEOMATE, Vol.11, Issue 26, pp.2651-2658, 2016.  
(ISSN: 2186-2982(Print), 2186-2990(Online), Japan, <http://www.geomatejournal.com/sites/default/files/articles/2651-2658-5294-Takuma-26-Oct-2016-c2.pdf>)
3. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Evaluation of metal contamination for river using bryophyte in the Kinokawa River Catchment, International Journal of GEOMATE, Vol.13, Issue 37, pp.108-115, 2017.  
(ISSN: 2186-2990, Japan, DOI: <http://dx.doi.org/10.21660/2017.37.2611>)

### [国際会議 (abstract 審査付)]

1. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Chemistry of river water, river insect and water plant in the Kinokawa River catchment, Fourth International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment (GEOMATE2014), pp.534-539, 2014. (ISBN: 978-4-9905958-3-8 C3051)
2. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Estimation of useful species of river insects and water plants as an index of metal contamination in the Kinokawa River catchment, Fifth International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment (GEOMATE2015), pp.804-809, 2015. (ISBN: 978-4-9905958-4-5 C3051)
3. Takuma Kubohara and Hiroyuki Ii, Evaluation of Cu contamination for river using bryophyte in the Kinokawa River catchment, Second International Conference on Science, Engineering and Environment (SEE2016), pp.713-717, 2016. (ISBN: 978-4-9905958-7-6 C3051)

### [その他]

1. 窪原拓馬, 紀の川流域の地質と水生生物の重金属濃度の関係, 水環境学会誌, 第40巻, 第7号, pp.233-236, 2017.
2. 窪原拓馬, 水生生物の重金属濃度からみた紀の川の水環境, 第20回 日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.242-243, 2017.